This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

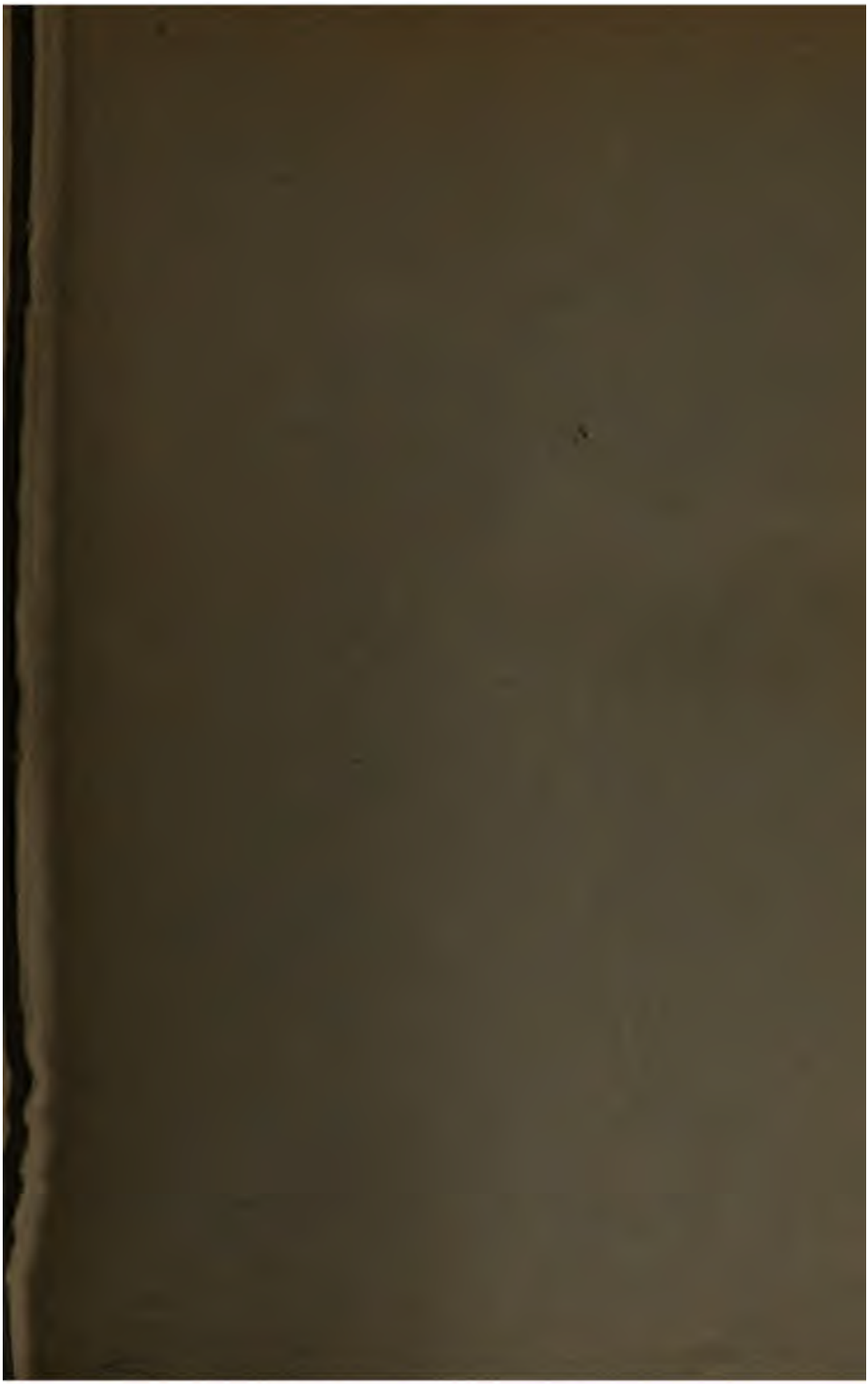
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 171 913

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received July, 1890
Accessions No. 41863 Shelf No.



PHARMACEUTISCHE CHEMIE

VON

F. A. FLÜCKIGER

ZWEITE NEUBEARBEITETE AUFLAGE

ZWEITER TEIL

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA.

BERLIN 1888.
R. GAERTNER'S VERLAG, H. HEYFELDER.
SW. SCHÖNEBERGERSTRASSE 26.

Das Recht der Übersetzung wird vorbehalten.

41863

II. Teil.

Verbindungen des Kohlenstoffes.

Erste Hälfte:

Nichtaromatische Verbindungen.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA.

XXIV. Verbindungen des Kohlenstoffes mit zweiwertigen Elementen.

§ 166. Schwefelkohlenstoff. — Carboneum sulfuratum.

Darstellung. Holzkohlen oder Coke werden in aufrecht stehenden gusseisernen Cylindern in mässige Rotglut gebracht, worauf man Schwefel oder schwefelreiches Gestein einträgt. Der Schwefelkohlenstoff wird in einer durch weite Röhren mit den Cylindern verbundenen Vorlage unter Wasser verdichtet, während die übrigen Dämpfe durch Kühlröhren und durch Kalk geleitet werden, um den Schwefelwasserstoff an diesen abzugeben und schliesslich noch einen Rest von Schwefelkohlenstoff zu liefern. Schwefelwasserstoff tritt auf, weil es unmöglich ist, reinen Kohlenstoff anzuwenden; es bilden sich ausserdem noch andere, übelriechende Nebenproducte und der Schwefelkohlenstoff enthält Schwefel in Auflösung, muss also jedenfalls rectificirt werden. Man destillirt ihn bisweilen über Chlorkalk oder Kaliumpermanganat; knoblauchartig riechende ölige Stoffe lassen sich durch Schütteln mit fein zerteiltem Kupfer, mit Quecksilber, Quecksilbersulfat oder Sublimat beseitigen und vollends zurückhalten, wenn dem Schwefelkohlenstoff vor der Rectification Paraffin zugesetzt wird. Das Licht wirkt zersetzend auf denselben, bei genaueren Arbeiten ist daher eine neue Rectification unmittelbar vor der Verwendung erforderlich.

Marseille (I. 22) producirt jährlich weit über 1 Million kg Schwefelkohlenstoff.

Zusammensetzung. (Luft = 1).

C	12	15.8	1 Vol.	C		0.829
2 S	64	84.2	2 „	S		4.422
CS^2	76	100.0	2 Vol.	CS^2		5.251
			1 „	„	=	2.625, oder = 38 (H=1).

Eigenschaften. Das sp. Gew. beträgt 1.269 bei 15°; Schwefelkohlenstoff wird fest bei —116° und siedet bei 46°. Bei mittlerer Temperatur beträgt seine Spannung ungefähr 300 mm; wenn Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunstet, z. B. aus einem offenen Filtrum, so bildet er sehr bald wieder zerfallende Krystalle eines Hydrates. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt am Dochte einer damit gefüllten Lampe zu CO^2 und SO^2; bei Abkühlung der Flamme oder bei Mangel an Sauerstoff entsteht auch wohl CO, Kohlenoxyd, unter Abscheidung von Schwefel. Schwefelkohlenstoff wirkt giftig.

Demselben kommt ein sehr hohes Lösungsvermögen für manche Substanzen zu, so z. B. für Phosphor, Jod, Schwefel. Im Sonnenlichte oder durch die chemischen Strahlen G — H wird Schwefel aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff in amorpher, unlöslicher Modification ausgeschieden; bringt man Schwefelkrystalle in die Lösung, so nimmt der austretende Schwefel die Form der Krystalle an, also entweder rhombische oder monokline. Fette, Kautschuk, Gutta Percha, ätherische Öle lösen sich reichlich in Schwefelkohlenstoff, worauf wichtige Industriezweige beruhen.

Wasser und Schwefelkohlenstoff besitzen nur geringes Lösungsvermögen für einander; letzterer wird bei 15° klar aufgenommen von 3 Teilen Weingeist von 85 Gewichtsprocenten und mischt sich beliebig mit Äther, absolutem Alcohol, Chloroform, Brom.

Wird Schwefelkohlenstoff dem Sonnenscheine ausgesetzt, so scheiden sich in geringer Menge rötliche Flocken von Einfach-Schwefelkohlenstoff CS aus, welchen sich auch wohl un-

löslich gewordener Schwefel beimengt, während ein anderer Teil des Schwefels gelöst bleibt. Die Flocken werden selbst von siedendem Schwefelkohlenstoff kaum aufgenommen, geben aber mit siedender Kalilauge eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säure Einfach-Schwefelkohlenstoff fallen lässt. Bei 200° zerfällt diese, übrigens nicht genauer gekannte Verbindung in ihre Bestandteile.

Bei der Aufbewahrung unter Wasser färbt sich der Schwefelkohlenstoff gelblich unter Bildung geringer Mengen von Kohlensäure und Schwefelsäure; im geschlossenen Rohre mit Wasser auf 150° erhitzt, unterliegt er der Zersetzung durch Bildung von Schwefelwasserstoff. An die Metalle, selbst wenn sie in Form der Hydroxyde zur Wirkung kommen, tritt der Schwefelkohlenstoff mit Leichtigkeit Schwefel ab. Erhitzt man ihn z. B. im geschlossenen Rohre mit Wasser und Eisen, so entsteht neben anderen Producten (darunter Ameisensäure) auch Schwefeleisen. Treibt man Schwefelkohlenstoffdampf über mässig erhitzten Zinkstaub, so bildet sich Schwefelzink; Kalkwasser nimmt mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt sehr bald, im Sonnenscheine fast augenblicklich, die gelbe Farbe des Schwefelcalciums an, welches vermittelst Nitroprussidnatrium, $Na^2 Fe NO(CN)^5$, zu erkennen ist. Papier, das man mit einer Auflösung dieses Reagens, nebst einer kleinen Menge Soda, tränkt, färbt sich rasch vorübergehend violett, wenn es mit der geringsten Spur eines in Wasser gelösten Schwefelmetalles betupft wird.

Mit den in Wasser löslichen Schwefelmetallen vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff zu löslichen Salzen, Sulfocarbonaten:

(a) $$CS^2 + (NH^4)^2 S = CS^3 (NH^4)^2.$$
Schwefelammonium. — Ammoniumsulfocarbonat.

Wird letzteres mit einem Bleisalze gemischt, so entsteht ein roter Niederschlag von Bleisulfocarbonat:

$$CS^3 (NH^4)^2 + (C^2 H^3 O^2)^2 Pb = 2\,C^2 H^3 O^2 NH^4 + CS^3 Pb.$$
Ammoniumsulfocarbonat. — Bleiacetat. — Ammoniumacetat. — Bleisulfocarbonat.

Aus dem Bleisalze lässt sich die Sulfocarbonsäure abscheiden: $CS^3Pb + SH^2 = PbS + CS^3H^2$.
Bleisulfocarbonat. Schwefelwasserstoff. Schwefelblei. Sulfocarbonsäure.

Die Sulfocarbonsäure, Sulfokohlensäure, entspricht in ihrem chemischen Verhalten der Kohlensäure CO^3H^2, die jedoch bis jetzt nicht dargestellt werden konnte; auch die Sulfokohlensäure ist keineswegs eine beständige Verbindung. Der Schwefelkohlenstoff ist ihr Anhydrid, wie CO^2, die sogenannte Kohlensäure, das Anhydrid der eigentlichen, nicht isolirten Kohlensäure.

Die Sulfocarbonate sowohl als die Xanthogenate (s. folgende Seite) der Alkalimetalle entwickeln, z. B. mit saurem Calciumphosphat (Superphosphat) gemischt, reichlich Schwefelkohlenstoff, so dass in jenen Salzen ein Mittel gegen die Reblaus, Phylloxera, gegeben ist, indem der Schwefelkohlenstoff auf diese und wohl die meisten Insecten überhaupt tödlich wirkt.

Erkennung des Schwefelkohlenstoffes. Zu dessen Nachweisung dienen folgende Reactionen:

1. Erwärmt man in einem Kölbchen, das mit einem 1 m langen Rückflusskühler versehen ist, 2 Teile Schwefelkohlenstoff sehr gelinde mit 3 Teilen Weingeist von 0.830 sp. Gew. und 4 Teilen Ammoniak (0.912 sp. Gew.), so bildet sich zunächst Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfocyanat, Rhodanammonium):

(b) $2CS^2 + 6NH^3 = (CN.SNH^4)^2 + SH^2 + (NH^4)^2S$.
Schwefelcyanammonium.

In dem aufgesetzten Rohre zeigen sich Prismen des nach Gleichung (a), S. 5, entstandenen Sulfocarbonates, welche bald in ansehnliche Krystalle von sulfocarbaminsaurem Ammonium übergehen:

(c) $CS^3(NH^4)^2 = SH^2 + CS(NH^2)SNH^4$.
Sulfocarbaminsaures Ammonium.

Die anfangs rötlichgelbe Flüssigkeit entfärbt sich allmählich und setzt beim Erkalten Krystalle von Schwefelcyanammonium ab, welches sowohl nach Gleichung (b), als auch aus

dem Ammoniumsulfocarbonat, dem sulfocarbaminsauren Ammonium, oder nach (f) entstanden sein kann. Beide erstere Verbindungen treten auch in der Flüssigkeit selbst auf und zersetzen sich in folgender Weise:

(d) $CS^3(NH^4)^2 = 2\,SH^2 + CNS.NH^4$.
Ammonium-sulfocarbonat. Schwefelwasserstoff. Ammoniumsulfocyanat.

(e) $CNH^2S^2(NH^4) = SH^2 + CNS.NH^4$.
Ammoniumsulfocarbaminat.

Bei anderen Mengenverhältnissen des Schwefelkohlenstoffes und des Ammoniaks kann auch folgende Reaction eintreten:

(f) $CS^2 + 4\,NH^3 = (NH^4)^2S + CNS.NH^4$.
Schwefelammonium.

Beim Abdampfen der Flüssigkeit zerfällt das Schwefelammonium in NH^4SH und NH^3, welche sich verflüchtigen, während das Schwefelcyanammonium zurückbleibt. Löst man eine Spur davon in Wasser, fügt eine höchst verdünnte Eisenchloridlösung, einen Tropfen Salzsäure und ein wenig Äther hinzu, so erhebt sich nach dem Umschütteln die Ätherschicht mit blutroter Farbe über die wässerige Lösung. Die Bildung des Ammoniumsulfocyanates erfolgt auch schon, ohne Mitwirkung des Weingeistes, wenn Schwefelkohlenstoff mit wässerigem concentrirtem Ammoniak in geschlossener Flasche erwärmt wird. Mischt man einen einzigen Tropfen Schwefelkohlenstoff mit Weingeist, der mit Ammoniak gesättigt ist, so bleibt beim Abdampfen im Wasserbade ein Rückstand von Schwefelcyanammonium, welcher die Eisenreaction mit aller Schärfe gibt.

Schwefelcyankalium und Schwefelcyanaluminium finden in der Färberei Anwendung und werden aus dem Ammoniumsalze bereitet, welches man nach 1. b darstellt.

2. Sättigt man 3 Volumina absoluten Alcohol mit Ätzkali, fügt 1 Volum Schwefelkohlenstoff bei, schüttelt und mischt weiter 6 Vol. Äther zu, so entstehen farblose Krystalle von *äthylxanthogensaurem Kalium*, $(C^2H^5O)CS^2K$. Wenn man zu ihrer Auflösung in wenig Wasser alkalisches Kupfertartrat (Fehling'sche Lösung) oder Kupfervitriol tröpfelt, so bildet

sich ein braunschwarzer Niederschlag von Cuprisalz, der sich sogleich in schön gelbe Flocken von Cuprosalz verwandelt. In der blauen Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak entsteht durch xanthogensaures Kalium ein rotbrauner Niederschlag. Amylalcohol und andere Alcohole liefern ebenfalls entsprechende Xanthogenate.

Prüfung. Der Schwefelkohlenstoff muss farblos und ohne Rückstand flüchtig sein. Lackmuspapier, sowie mit Nitroprussidnatrium (siehe oben, S. 5) oder mit Bleizucker getränktes Papier darf er nicht verändern; auch das mit dem Schwefelkohlenstoffe geschüttelte Wasser darf die genannten Reagenspapiere nicht färben.

Geschichte. LAMPADIUS destillirte 1796 Schwefelkies mit Kohle, um mehr Schwefel zu erhalten. Dabei entstand Schwefelkohlenstoff, den er jedoch erst 1803 wieder darzustellen vermochte und dann als Schwefelalcohol bezeichnete. Weder LAMPADIUS noch CLÉMENT und DÉSORMES, welche 1802 dieselbe Verbindung erhalten hatten, erkannten ihre Zusammensetzung. Diese wurde erst 1812 von VAUQUELIN festgestellt, indem er den Schwefelkohlenstoff durch glühendes Kupfer zerlegte; er fand darin 85 bis 86 pC Schwefel und 15 bis 14 pC Kohlenstoff. SCHRÖTTER stellte 1838 zuerst ansehnlichere Mengen Schwefelkohlenstoff dar, aber vorzüglich DEISS (seit 1855) bereitete ihn fabrikmässig zu manchen industriellen Verwendungen, die er selbst auffand, wie z. B. zur Gewinnung fetter Öle aus Samen und Wolle.

XXV. Cyangruppe.

§ 167. Bittermandelwasser. — Aqua Amygdalarum amararum.

Cyanwasserstoff, CNH, ist eine farblose Flüssigkeit von nahezu 0.70 sp. Gew. bei $+15^0$, die bei 26.5^0 siedet und bei

— 15° zu einer Krystallmasse erstarrt. Flüssiger Cyanwasserstoff mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen; die Auflösung ist die höchst giftige *Blausäure* oder Cyanwasserstoffsäure, welche sich in vielen Beziehungen der Salzsäure ähnlich verhält, jedoch auf Lackmuspapier nur eine zweifelhafte Rötung hervorzurufen vermag. Man erhält Blausäure von ungefähr 2 pC Stärke, wenn man 10 Teile Ferrocyankalium in 40 Teilen heissem Wasser löst, 6 Teile Schwefelsäure von 1.88, mit gleichviel Wasser verdünnt, beifügt und 45 Teile in eine Vorlage abdestillirt, welche schon 50 Teile Wasser enthält. Die Zersetzung des Ferrocyankaliums erfolgt nach der Gleichung a., Bd. I., S. 568. Der Geruch der Blausäure erinnert sehr an den des Benzaldehyds (Bittermandelöles).

Zu officinellen Zwecken dient eine durch Destillation von bittern Mandeln oder von Kirschlorbeerblättern dargestellte Auflösung der Blausäure in 1000 Teilen Wasser. In beiden Fällen ist jedoch das Destillat viel reicher an Benzaldehyd C^6H^5CHO, so zwar, dass z. B. das Öl der bittern Mandeln nur ungefähr 4 bis 6 pC Cyanwasserstoff enthält.

Darstellung des Bittermandelwassers. 12 Teile bitterer Mandeln werden durch die Presse in gelinder Wärme von fettem Öle befreit, die etwas über $7^1/_4$ Teile betragenden Presskuchen gepulvert und mit 80 Teilen Wasser unter Zusatz von 2 Teilen Weingeist destillirt. Das Destillat, dem Gewichte nach mindestens 10 Teile, soll in 1000 Teilen einen Teil Cyanwasserstoff enthalten; es wird in den weitaus meisten Fällen blausäurereicher sein und daher verdünnt werden müssen, was nach der Deutschen Pharmacopöe vermittelst eines Gemisches von 1 Teil Weingeist (0.88 sp. Gew.) und 5 Teilen Wasser zu geschehen hat.

Bei der Ausführung obiger Vorschrift verursacht der beträchtliche Eiweissgehalt der bittern Mandeln (nahezu $^1/_4$ ihres Gewichtes) starkes Schäumen, wodurch leicht die ganze Masse übergetrieben wird. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man 12 Teile des entölten Mandelpulvers in 120 Teile siedendes

Wasser einträgt, wodurch die Eiweisskörper in feste Form gebracht, coagulirt werden. Dem abgeseihten Auszuge setzt man nach dem Erkalten 1 Teil Mandelpulver zu, der mit 20 Teilen Wasser zur Emulsion angerieben worden war, und destillirt, nachdem auch der Weingeist beigefügt ist.

Vorgang. Blausäure und Benzaldehyd, welche Geruch, Geschmack und Wirkung des Bittermandelwassers bedingen, sind in den bittern Mandeln nicht von vornherein vorhanden. Letztere enthalten ungefähr $3^1/_3$ pC eines krystallisirbaren, geruchlosen Körpers, *Amygdalin*. Diese bittere, nicht giftige Substanz löst sich in 15 Teilen kalten und in viel weniger heissen Wassers, dagegen erst in 11 Teilen siedenden Weingeistes von 85 Gewichtsprocenten, gar nicht in Äther. Wenn das Amygdalin in Wasser gelöst mit ebenfalls in Wasser gelöstem Mandeleiweisse zusammenkommt, so zerfällt das erstere:

$$\underset{\text{Krystallisirtes Amygdalin.}}{C^{20}H^{27}NO^{11}(OH^2)^3} = \underset{}{OH^2} + 2\,\underset{\text{Trauben-zucker.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{}{CNH} + \underset{\text{Bitter-mandelöl.}}{C^7H^6O}.$$

In welcher Weise das Eiweiss den Anstoss zum Zerfalle des Amygdalins gibt, ist unerklärt; letzteres wird in gleicher Weise gespalten durch die mit kaltem Wasser hergestellten Auszüge des gepulverten oder unzerkleinerten weissen oder schwarzen Senfs, auch verdünnte Mineralsäuren wirken bei Siedehitze ähnlich. Zur Spaltung des Amygdalins reicht eine kleine Menge Eiweiss aus; die oben angeführte verbesserte Vorschrift stützt sich gerade darauf, dass der Gesamtgehalt an Amygdalin, der in 13 Teilen Mandeln vorkommt, dem Eiweisse von nur 1 Teil Mandeln dargeboten wird. Letzteres genügt zur Zersetzung, vermag aber nicht mehr in störender Weise zu schäumen.

Die Blausäure ist geneigt, unter dem Einflusse wässeriger Alkalien oder starker Mineralsäuren ameisensaures Ammonium (Ammoniumformiat) zu bilden: $\underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + 2\,OH^2 = \underset{\text{Ammoniumformiat.}}{HCO^2NH^4}$.

Auch bei Abwesenheit von Alkali treten Spuren von Formiat auf, wie z. B. im Destillate der bittern Mandeln oder der Kirschlorbeerblätter.

Prüfung. Das Moleculargewicht des Amygdalins ist 511, das der Blausäure = 27. Vorausgesetzt, die nicht entölten Mandeln enthielten die höchste Menge Amygdalin, nämlich 3.8 pC, so müssten 100 Teile derselben 0.174 Blausäure liefern: 511 : 27 = 3.8 : 0.174. 13 Teile Mandeln würden also 0.0226 Blausäure geben, welche in mindestens 10 Teilen Wasser aufgelöst sein werden; 1000 Teile des Destillates können also möglicherweise 2.26 Teile Blausäure, d. h. mehr als das Doppelte der oben geforderten Menge enthalten, woraus sich die Notwendigkeit ergibt, den Cyanwasserstoffgehalt des Wassers zu regeln. Wenn auch jener Maximalgehalt in Wirklichkeit nicht leicht erreicht wird, da unter den bittern Mandeln oft süsse vorkommen, oder der Gehalt der ersteren an sich geringer ist, so wird doch erfahrungsgemäs ein Wasser gewonnen, dessen Blausäuregehalt das Verhältnis 1 : 1000 überschreitet.

Die Ermittelung des Cyangehaltes kann sich auf die Thatsache stützen, dass aus Silbernitrat durch Cyanwasserstoff unlösliches Cyanid gefällt wird. Bei der Zersetzung des Amygdalins geht aber ein Teil des Cyanwasserstoffes, verbunden mit dem Bittermandelöl, über und dieses Cyanwasserstoff-Benzaldehyd wird durch salpetersaures Silber nicht oder nicht sofort zerlegt, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. Wird sogleich mit Salpetersäure wieder angesäuert und Silberlösung zugegeben, so fällt nunmehr die Gesamtmenge des Cyans an Silber gebunden nieder. Durch die Einwirkung der schon erwähnten Spur Ameisensäure wird gleichzeitig eine sehr kleine Menge Silber reducirt: $2\,HCO^2Ag = CO^2 + H.COOH + Ag^2$.

ameisensaures Silber. — Ameisensäure.

Dieses Silber fällt so wenig ins Gewicht, dass es für den vorliegenden Zweck vernachlässigt werden darf. Das Cyansilber, AgCN, wird gesammelt und nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet; es besteht aus: CN 26 und Ag 108 = 134,

entsprechend 27 CNH (Blausäure). Da 134 Cyansilber 27 Cyanwasserstoff anzeigen, so gibt 1 Teil des letzteren 4.963 Cyansilber. Es ist also hinreichend genau zu sagen, dass 1000 Teile Bittermandelwasser, welche 5 Teile Cyansilber liefern, 1 Teil Cyanwasserstoff enthalten.

Cyansilber geht mit Cyankalium eine in Octaëdern krystallisirbare Verbindung $KAg(CN)^2$ ein, welche in 8 Teilen Wasser, auch in Weingeist löslich ist und durch Kaliumhydroxyd oder durch Chlornatrium nicht zerlegt wird, wohl aber durch Silberoxyd. Sobald also in einer wässerigen, blausäurehaltigen Flüssigkeit durch Zusatz von KOH in geringem Überschusse die Bildung von KCN, Cyankalium, veranlasst wird, so entsteht kein Niederschlag, wenn man Silbernitrat beifügt, sondern folgender Austausch findet statt:

(a) $$2\,KCN + NO^3Ag = NO^3K + AgK(CN)^2.$$

Auf je 2 Mol. CNH, d. h. auf $2 \cdot 27 = 54$ Teile Blausäure wird 1 Mol. $NO^3Ag = 170$ Teile in Lösung gehen. So wie dieses Verhältnis überschritten ist, bewirkt jeder Tropfen Silberlösung einen Niederschlag von Silberoxyd, welcher die Zersetzung eines Teiles der aufgelösten Verbindung $AgK(CN)^2$ zur Folge hat:

(b) $$Ag^2O + OH^2 + 2\,AgK(CN)^2 = 2\,KHO + 4\,AgCN.$$

Das unlösliche Cyansilber zeigt die Beendigung der Reaction (a) an. Da diese durch Chlornatrium nicht gehindert wird, so ist es einfacher, von vornherein einige wenige Tropfen verdünnter Steinsalzlösung (1 in 170 Wasser) zuzusetzen. Nach Beendigung der Reaction (a) findet der erste weiter zufliessende Tropfen Silberlösung nicht mehr unverbundenes Cyankalium vor, wird sich also sofort mit dem Chlornatrium umsetzen:

$$NaCl + NO^3Ag = NO^3Na + AgCl.$$

Die leichte, durch die Bildung von Chlorsilber erfolgende Trübung zeigt daher noch unmittelbarer das Ende der Reaction (a) an.

Der geringe Blausäuregehalt des Bittermandelwassers setzt bei der volumetrischen Bestimmung der Blausäure die Anwendung der Zehntelsilberlösung voraus, d. h. 17 g Silbernitrat zu 1 Liter gelöst. 1 ccm derselben entspricht 0.0054 g Blausäure, weil auf 170 g Silbernitrat 54 g CNH kommen und 1 ccm Zehntellösung nur $\frac{170}{10\,000}$ Silbernitrat enthält. Man nimmt 54 g Bittermandelwasser, fügt 4 ccm normaler Ätzkalilösung, jene Spur Steinsalzlösung und einige Cubikcentimeter Weingeist zu (letzteren, um eine klare Flüssigkeit zu erhalten) und lässt die Zehntelsilberlösung unter Umrühren zufliessen, bis eben eine bleibende Trübung einzutreten beginnt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung geben an, wievielmal 0.0054 g CNH in den untersuchten 54 g Bittermandelwasser enthalten waren, d. h. sie drücken den Procentgehalt an Cyanwasserstoff aus, wenn das Komma um 2 Stellen nach links gerückt wird. Gesetzt, es seien 11.0 ccm Silberlösung verbraucht worden, so waren in 54 g enthalten $11 \times 0.0054 = 0.0594$ g Blausäure, also in 100 g 0.11. Die verbrauchten ccm Silberlösung würden direct den Procentgehalt angeben, wenn 0.54 g Bittermandelwasser zur Prüfung abgewogen worden wären; da 100 mal mehr verwendet wurde, so ist die gefundene Procentzahl durch Verrückung des Kommas mit 100 zu dividiren. 100 g eines Bittermandelwassers von 0.11 pC müssen also auf 110 g verdünnt werden, um in 1000 Teilen nur 1 Teil Cyanwasserstoff zu enthalten. — Bei diesen Prüfungen kann das Bittermandelwasser bequemer gemessen werden, wobei jedoch seinem specifischen Gewichte Rechnung zu tragen ist. Der Weingeistzusatz, welcher die Haltbarkeit der für sich leicht zersetzbaren Blausäure erhöhen soll, verringert das specifische Gewicht des Wassers auf etwa 0.98. Nach Bestimmung desselben berechnet man, wie viele ccm Bittermandelwasser abgemessen werden müssen, um 54 g zu geben.

Nach der Zersetzungsgleichung, S. 10, geht 1 Mol. *Bittermandelöl*, $C^7H^6O = 106$, aus 1 Mol. Amygdalin $= 511$ hervor; enthielten die bittern Mandeln, welche zur Destillation ge-

nommen werden, 3.3 pC Amygdalin, so müssten 100 Teile Mandeln 0.68 ätherisches Öl liefern. Das Destillat beträgt mindestens 80 Teile, wird also zur Auflösung des Öles nicht hinreichen, selbst wenn es beträchtlich weniger, das Destillat dagegen erheblich mehr beträgt. 1 Teil Bittermandelöl bedarf nämlich ungefähr 300 Teile Wasser zur Auflösung; das Destillat wird durch fein zerteiltes Öl trübe, wenn man es damit schüttelt, und erst allmählich tritt nach dem Stehen Klärung ein, indem die Öltropfen zu Boden sinken oder auch teilweise in Benzoësäure übergehen, welche noch weniger löslich ist als das Öl. Der Geruch des letzteren tritt erst nach der Abscheidung des Cyanwasserstoffes vermittelst Silbernitrat oder Quecksilberoxyd rein hervor.

Das Bittermandelöl ist farblos, von 1.05 sp. Gew. bei 15°, ohne Rotationsvermögen und siedet bei 180°; bei Luftzutritt geht es in Benzoësäure (§ 259) über und verbindet sich wie andere Aldehyde auch mit Bisulfiten. Bittermandelöl, z. B. mit gesättigter Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, liefert sofort Krystallblättchen der Verbindung

$$2\,(C^7H^6O, SO^3HNa) + OH^2.$$

Zur Darstellung von Farbstoffen werden beträchtliche Mengen von Bittermandelöl aus Derivaten des Toluols fabricirt.

Das blausäurefreie Bittermandelöl zeigt nur in starken Dosen schädliche Wirkungen; die Giftigkeit des Bittermandelwassers beruht auf dem Gehalte an Blausäure. Da diese für sich nicht sehr haltbar ist, so wird ein Zusatz von Weingeist bei der Destillation des Bittermandelwassers vorgeschrieben. In verdünnter wässeriger Lösung ist indessen die Blausäure weniger veränderlich; die geringe Menge Weingeist kann von keinem grossen Einflusse auf die Blausäure sein und wird höchstens die Löslichkeit des Öles ein wenig befördern.

Es versteht sich, dass Lackmuspapier durch das Bittermandelwasser nicht verändert werden darf. Hierdurch wäre eine Beimischung von Salzsäure zu erkennen; sollten Chloride in dem Wasser vorhanden sein, so würde auf Zusatz von Silbernitrat ein Gemenge von Cyansilber und Chlorsilber nieder-

fallen. Dieses letztere bleibt zurück, wenn man den Niederschlag mit Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) kocht, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist. Das Cyan wird zerstört und aus der erkaltenden Auflösung krystallisirt Silbersulfat.

Nitrobenzol, $C^6H^5(NO^2)$, eine bei 205° siedende, gelbliche, ziemlich giftige Flüssigkeit von 1.186 sp. Gew. bei 15°, riecht dem Bittermandelöl ähnlich und wird unter dem Phantasienamen *Mirbanöl* besonders zum Parfümiren von Seifen verwendet. Das Nitrobenzol löst sich in 1500 Teilen Wasser zu einer deutlich *süss schmeckenden* Flüssigkeit; wird diese nach Zusatz eines Tropfens Salpetersäure während einiger Stunden in einem lose verstopften Kolben auf 60° gehalten, so büsst sie ihren Geruch nicht ein. Aus Bittermandelwasser, das man gleich behandelt, dampft die Blausäure ab, das Bittermandelöl geht in Benzoësäure über und der Kolbeninhalt verliert seinen Geruch und Geschmack. Hierdurch ist ein mit Nitrobenzol gefälschtes Präparat zu erkennen. Man kann es auch mit Wasserstoff zusammenbringen, wodurch das Nitrobenzol, nicht aber das Bittermandelöl, alsbald den Geruch verliert. Zu diesem Zwecke schüttelt man das Wasser mit Zinkfeile, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure bei, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit heissem Weingeist aus, wodurch man *Anilinsulfat*, $SO^4H^2(C^6H^5NH^2)^2$, in Lösung bringt. Nach dem Verdunsten des Alcohols wird das Sulfat in Wasser gelöst und färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk vorübergehend schön violett.

Geschichte. Die schädliche Wirkung der bittern Mandeln wurde schon im Altertum beobachtet. SCHEELE zersetzte 1783 Berlinerblau vermittelst „Weinsteinsalzlauge“ (Ätzkali) und erhielt in dieser Weise Ferrocyankalium, welches er mit Schwefelsäure der Destillation unterwarf und so zuerst (nachher aus Cyanquecksilber) Blausäure erhielt; ihre Giftigkeit entging ihm, obwohl SCHEELE den Geruch des Destillates hervorhob und es sogar gekostet zu haben scheint. Im Bittermandelwasser wurde die Cyanwasserstoffsäure 1802 durch den Apotheker-

gehülfen BOHN in Berlin erkannt. Dass sie giftig ist, zeigte jedoch erst GEHLEN 1803.

Das Amygdalin, 1830 von ROBIQUET und BOUTRON-CHARLARD entdeckt, ist auch bemerkenswert als das erste Beispiel einer Verbindung, welche durch Spaltung Zucker liefert, wie dieses 1837 von WÖHLER und LIEBIG nachgewiesen wurde.

§ 168. Kirschlorbeerwasser.

Darstellung. 12 Teile frischer zerschnittener und zerquetschter Blätter des *Prunus Lauro-Cerasus* L. werden mit 36 Wasser und 1 Weingeist der Destillation unterworfen und 10 Teile Destillat gesammelt oder so viel, dass das Product in 1000 Teilen 1 Teil Cyanwasserstoff enthält.

Vorgang. Der Körper, welcher in den Kirschlorbeerblättern das blausäurehaltige Benzaldehyd, Kirschlorbeeröl, liefert, ist das amorphe, hygroscopische „*Laurocerasin*“, dessen Spaltung in der lebenden unverletzten Pflanze nicht stattfindet; der Strauch haucht keine Blausäure aus. Dieses lässt sich vermittelst eines Reagenspapieres darthun, welches in nachstehender Art bereitet wird. Man taucht Papierstreifen in Kupfervitriollösung (1 in 2000 Wasser) und bestreicht sie nach dem Trocknen mit Weingeist (0.880 sp. Gew.), den man kurz zuvor mit Guaiakholz (1 Teil des zerkleinerten Kernholzes auf 50 Teile Weingeist) geschüttelt hatte. Ein in dieser Art vorbereiteter, wieder nahezu getrockneter Streifen nimmt in Gegenwart geringster Spuren Cyanwasserstoff (oder gelöster Metallcyanide) blaue Farbe an. Legt man das Reagenspapier auf Kirschlorbeerblätter am lebenden Strauche oder an einem abgeschnittenen, sonst unverletzten Zweige, so tritt keine Blaufärbung ein. Wohl aber ist dieses der Fall, wenn der Versuch mit einem andern Zweige angestellt wird, dessen Blätter man anschneidet. Das noch nicht genügend erforschte Laurocerasin wird vermutlich durch einen infolge der Verletzung

aus besonderen Zellen austretenden Eiweisskörper in ähnlicher Weise gespalten wie das Amygdalin der Mandeln.

Nach dem Trocknen liefern die Kirschlorbeerblätter nur noch wenig Blausäure und Benzaldehyd; diese beiden Bestandteile fehlen in dem Wasser, welches man aus Blättern bereitet, die einer Kälte von -25° ausgesetzt waren.

Benzaldehyd und Cyanwasserstoff, die beiden Bestandteile des Kirschlorbeeröles, sind dieselben, wie die des Bittermandelöles, doch wird ersteres oft von roter Farbe erhalten oder nimmt sie bald an.

Es gibt ferner eine grosse Anzahl Pflanzen der verschiedensten Familien, welche ebenfalls blausäurehaltige Destillate liefern und vielleicht auch Amygdalin oder Laurocerasin enthalten.

Die *Prüfung* wird in derselben Weise ausgeführt, wie die des Bittermandelwassers. Die Kirschlorbeerblätter liefern im Durchschnitt 0.130 bis 0.170 pC Cyanwasserstoff, 12 Teile demnach ungefähr 0.017 NCH, welche in mindestens 10 Teilen Destillat enthalten sein, also in den meisten Fällen mehr als den vorgeschriebenen Gehalt darstellen werden. Nach der Verdünnung auf $^1/_{1000}$ Blausäuregehalt ist das Destillat arzneilich dem Bittermandelwasser gleich zu achten.

Geschichte. Die Giftigkeit der Kirschlorbeerblätter war im vorigen Jahrhundert wohl bekannt und das Kirschlorbeerwasser seit 1773 gebräuchlich; der Apotheker Schrader in Berlin zeigte 1803, dass es Blausäure enthalte.

§ 169. Senföl. — Oleum Sinapis.

Darstellung. Aus gepulvertem, von fettem Öle befreitem Samen des schwarzen Senfs, *Brassica nigra* Koch; ebensogut dient der indische oder Sarepta-Senf, *Brassica juncea* Hooker et Thomson.

Das Pulver wird mit ungefähr 6 Teilen kalten Wassers eine Stunde lang eingeweicht und hierauf in verzinnten Blasen der Destillation unterworfen. Man erhält $^1/_2$ bis $^3/_4$ pC Öl

und reinigt es durch Schütteln mit gepulvertem Chlorcalcium, Abgiessen und Rectificiren. Das mit Senföl gesättigte Wasser wird mit Vorteil zur nächsten Destillation verwendet.

Vorgang. Der Keim der Senfsamen enthält das krystallisirbare *Sinigrin*, auch *myronsaures Kalium* genannt, welches, in wässeriger Lösung mit dem ebenfalls gelösten Eiweisse (Myrosin) des Senfs zusammengebracht, eine Spaltung erleidet, woraus das Senföl hervorgeht. Es entsteht nämlich:

Senföl	$C^4 H^5 NS$
Rechtstraubenzucker	$C^6 H^{12} O^6$
und Kaliumbisulfat	$H K S O^4$.
deren Elemente zu Sinigrin	$C^{17} H^{18} KNS^2 O^{10}$.

verbunden waren. Auffallenderweise geht hiernach der Zerfall des Sinigrins ohne Wasseraufnahme vor sich. Es scheint, dass dabei ob immer, auch Spuren von Schwefelkohlenstoff, höchstens ½ pC. entstehen können; wie dieses zugeht, ist nicht ermittelt.

Die Bedingungen zu jener Spaltung des Sinigrins sind ähnlich denjenigen beim Auftreten des Bittermandelöles (§ 167. S. 1[illegible]). Die Samen müssen zerkleinert, d. h. von der sehr dichten Samenschale befreit sein und anfangs in kaltes Wasser gebracht werden. Unterwirft man sie unzerkleinert der Destillation oder bringt man das Pulver sogleich in siedendes Wasser oder in Weingeist, in stark alkalisches, oder in stark saures Wasser, so wird kein Senföl gebildet; auch durch Salicylsäure oder Phenol kann die Senfölbildung verzögert oder gehemmt werden. Sie bleibt ebenfalls aus, wenn man den Senfsamen unzerkleinert einen Tag lang in Wasser liegen lässt; er liefert auch dann kein Senföl, wenn man ihn nachher pulvert.

Um das Sinigrin zu erhalten, kocht man den gepulverten, nicht entölten Samen wiederholt mit Weingeist, presst in der Wärme ab, trocknet den Presskuchen fein gepulvert im Wasserbade vollkommen aus, stellt ihn einige Stunden mit dem dreifachen Gewichte kalten Wassers zusammen und wiederholt letzteres, nachdem das Wasser abgepresst ist. Die ver-

einigten wässerigen Auszüge concentrirt man unter Zusatz von Baryumcarbonat zum Syrup, welchen man wiederholt mit Weingeist auskocht. Die Lösung befreit man von Alcohol und überlässt sie der Krystallisation. Das rohe Sinigrin wäscht man mit verdünntem Weingeiste und krystallisirt es aus siedendem stärkerem Weingeiste um. Dasselbe ist unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, kaum löslich in absolutem Alcohol, wird aber von Wasser reichlich aufgenommen und schiesst daraus in Prismen an. Die wässerige Lösung ist neutral, von kühlendem, bitterem Geschmacke. Mit Eiweiss, das aus dem von Fett und Sinigrin befreiten schwarzen (oder aus weissem) Senf dargestellt wurde, nimmt die Sinigrinlösung sofort in der Kälte, sogar bei 0°, Senfölgeruch und wegen des Bisulfates stark saure Reaction an; bisweilen scheidet sich auch durch teilweise Zersetzung des Senföles Schwefel in milchiger Form aus:

$$C^4H^5NS = C^3H^5CN + S.$$
Senföl. Cyanallyl.

Es ist nicht möglich, eine Spaltung des Sinigrins in der Art durchzuführen, dass etwa eine neue Kaliumverbindung und eine Säure entstände, welche die übrigen Elemente des Sinigrins enthielte; die Bezeichnung myronsaures Kalium erscheint daher weniger zutreffend für das Sinigrin. — Das aus unzerkleinertem oder gepulvertem Senf in kaltes Wasser übergehende Eiweiss ist übrigens imstande, auch das Amygdalin zu spalten.

Das Moleculargericht des Senföles ist = 99, das des Sinigrins = 415; angenommen, der Senf liefere 0.6 pC Senföl, so müsste er entsprechend 2.5 pC Sinigrin geben. In Wirklichkeit gelingt es nicht, mehr als $^1/_4$ dieser Menge in reiner Form abzuscheiden.

Zusammensetzung.	4 C	48	4 Vol. C . . .	3.332
	5 H	5	5 „ H . . .	0.346
	N	14	1 „ N . . .	0.970
	S	32	1 „ S . . .	2.211
	SCN (C^3H^5)	99	2 Vol. Senföldampf	6.859
			1 „ „	3.429

Eigenschaften. Das Senföl ist, frisch rectificirt, farblos, sonst gelblich, von eigentümlichem, scharfem Geruche und Geschmacke, äusserlich und noch mehr innerlich heftig wirkend. Sp. Gew. 1.016 bis 1.021 bei 15°, Siedepunct 150°.7. Es ist ohne Wirkung auf die Polarisationsebene, nicht erstarrungsfähig und löst sich in 900 Teilen Wasser von 15° ziemlich klar; frisches Öl löst sich weniger als lange aufbewahrtes. Mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich immer.

Aus leicht bedeckten Gefässen verflüchtigt sich das Senföl zum Teil. Die zurückbleibende dickliche Flüssigkeit (welche z. B. in einem Versuche nach 14 Monaten 12 pC vom Gewichte des Öles betrug) riecht und schmeckt nicht mehr scharf, sondern ungefähr so wie das Thiosinamin; in derselben macht sich ein schwarzer Absatz bemerklich. Verdünnt man die ganze Masse mit Alcohol, so scheiden sich weissliche Flocken ab; das Filtrat färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid rot und wird durch Silbernitrat stark gefällt. Jedes alte Senföl zeigt diese, auf die Gegenwart eines Sulfocyanates (Rhodanides) deutende Reactionen.

Rührt man eine sehr geringe Menge Senföl ohne zu schütteln und unter steter Abkühlung allmählich in 2 Teile concentrirte Schwefelsäure, so büsst die Mischung den Senfölgeruch ein, gibt SO^2 aus, verdickt sich oder krystallisirt auch wohl zum Teil nach einigen Stunden, färbt sich aber nur unbedeutend dunkler.

Erwärmt man kurze Zeit 2 Teile Senföl, 1 Teil absoluten Alcohol, 7 Teile Ammoniak von 0.960 sp. Gew. in geschlossenem Rohre auf 100°, oder digerirt man das Gemisch bei 40° und concentrirt es nach einigen Stunden im Wasserbade, so schiesst in der Kälte Thiosinamin an:

$$SCN\,C^3H^5 + NH^3 = C^4H^8N^2S.$$

Senföl.		Thiosinamin.
99	17	116

Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen nach der Abkühlung eine trockene Krystallmasse von Thiosinamin, wel-

chem die Schärfe des Senföles abgeht; der Rückstand riecht nur noch milde, an Lauch erinnernd und schmeckt ziemlich bitter. Der Geruch rührt von geringen Mengen anderer Nebenproducte (Sinapolin?) her; durch Umkrystallisiren erhält man das Thiosinamin geruchlos. Es gibt mit 22 Teilen Wasser von 15°, mit sehr viel weniger siedendem Wasser, neutrale Lösungen, welche im concentrirtem Zustande durch Silbernitrat und Quecksilberchlorid, durch letzteres auch bei grosser Verdünnung gefällt werden. Aus Lösungen, welche in der Wärme gesättigt wurden, krystallisirt das Thiosinamin oft lange nicht heraus. Es löst sich reichlich in Äther und Weingeist.

Ausser dem Thiosinamin entstehen jedoch auch Spuren von Ammoniumsulfocyanat (Rhodan-Ammonium), aber kein Schwefelammonium, wenn man Ammoniak in oben angegebener Weise auf Senföl einwirken lässt. Die Auflösungen des rohen Thiosinamins werden daher auf Zusatz von Eisenchlorid rot gefärbt (S. 7).

Der Schwefel des Senföles lässt sich leicht an Metalle übertragen. Digerirt man es z. B. mit weingeistiger Bleizuckerlösung, so scheidet sich bald Schwefelblei aus und allmählich nimmt das Öl den milden Geruch des rohen Thiosinamins an; das von Blei befreite Filtrat schmeckt gewürzhaft. Selbst Kalkwasser oder Barytwasser, welche man in der Wärme anhaltend mit Senföl schüttelt, veranlassen in kurzem die Bildung von Schwefelmetall. Dieses lässt sich vermittelst Nitroprussidnatrium in der § 166, S. 5 angegebenen Art nachweisen.

Durch Natrium, welches man in der Kälte mit Senföl knetet, wird letzteres nicht gefärbt; gibt man Wasser zu, so lässt sich darin alsbald Schwefelnatrium erkennen. Durch Kalium wird das Senföl weit stärker angegriffen. Das entschwefelte Senföl riecht milde lauchartig, wie das rohe Thiosinamin.

Prüfung. Ätherische und *fette Öle,* welche dem Senföle zugesetzt wären, würden durch die erwähnte Vermischung mit Schwefelsäure gefärbt werden, besonders wenn dieser vor-

her unter Abkühlung noch eine Spur Salpetersäure zugesetzt worden war. Die meisten ätherischen Öle würden sich auch durch das ihnen eigene Rotationsvermögen erkennen lassen und das Senföl specifisch leichter machen.

Phenolartige Körper, sowie Gaultheriaöl (§ 258) würden sich durch die Färbung verraten, welche sie in verdünntem weingeistigem Eisenchloride hervorrufen; Senföl wird dadurch nicht verändert.

Schwefelkohlenstoff, volle 100 Grade niedriger siedend als Senföl, lässt sich abdestilliren, durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure von Senföl befreien und nach § 166, S. 6, erkennen. Doch sind diese Reactionen nicht scharf genug, wenn es sich um Bruchteile eines Procentes Schwefelkohlenstoff (S. 18) handelt. In diesem Falle muss man eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin, $P(C^2H^5)^3$, anwenden, von welcher der Dampf des Schwefelkohlenstoffes gebunden wird, indem sich rote Krystalle $P(C^2H^5)^3 + CS^2$ ausscheiden. Triäthylphosphin bildet sich beim Erhitzen von Phosphor mit Jodäthyl und Zink.

Irgend erhebliche Zusätze von Schwefelkohlenstoff erhöhen sehr bald das specifische Gewicht des verfälschten Senföles und erniedrigen den Anfangspunct des Siedens so bedeutend, dass die hierauf bezüglichen Beobachtungen zur Ermittelung eines derartigen Betruges ausreichen. Ähnliches gilt in betreff eines Zusatzes von Chloroform, welches bei 62° übergeht; die geringe Menge mitverdampften Senföles wäre durch concentrirte Schwefelsäure dem Chloroform zu entziehen und dieses durch die Nitrilreaction, § 190, nachzuweisen. — Absoluter *Alcohol*, bei 78° siedend, verringert das specifische Gewicht des Senföles zu beträchtlich, um als Fälschungsmittel verwendbar zu sein. Wenn das Destillat eines mit Weingeist versetzten Senföles mit Glycerin geschüttelt wird, so geht der Alcohol in letzteres über, kann durch Rectification abgeschieden und nach § 176 erkannt werden.

Nach der Gleichung S. 20 geben 3 Teile Senföl 3.5 Teile *Thiosinamin*; in Wirklichkeit erhält man gewöhnlich

nicht so viel, aber doch wenigstens 3.8 Teile, so dass diese Reaction recht wohl ebenfalls zur Prüfung des Senföles herbeigezogen werden darf. Man digerirt das Gemenge von Öl, Ammoniak und Weingeist im zugebundenen Kolben auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Senföles verschwunden ist, und concentrirt die Thiosinaminlösung soweit, dass sie beim Erkalten fest wird. Die geringere Ausbeute erklärt sich durch Nebenreactionen, wie z. B. die S. 21 schon erwähnte Bildung eines riechenden Stoffes und des Ammoniumsulfocyanates. Auch mag das Senföl bisweilen Cyanallyl enthalten, welches sich nicht mit Ammoniak zu verbinden imstande ist.

§ 170.

Theoretische Beziehungen. Der Sinn der Reactionen (b) und (c), § 166, S. 6, bleibt derselbe, wenn statt des Ammoniaks ein Monalkylamin wirkt, d. h. ein Ammoniak, worin 1 Atom H durch ein Alkyl (Alcoholradical) verdrängt ist, wie z. B. etwa durch Äthylamin, $NH^2(C^2H^5)$. Das letztere tritt in die neue Verbindung über; anstatt des Sulfocarbaminates $CS(NH^4S)NH^2$ bildet sich das entsprechende Alkylaminsulfocarbaminat $CS(NH^3C^2H^5S)NH(C^2H^5)$.

Wenn man derartige Verbindungen mit Quecksilbersalzen oder Silbersalzen erwärmt, so scheiden sich Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff ab, während das Alcoholradical teilweise mit SCN, zu sogenanntem *Senföl* zusammentritt; z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C(NH^2, C^2H^5)^2S^2 \\ C(NH^2, C^2H^5)^2S^2 \end{matrix}\right\}$$ 2 Mol. sulfocarbaminsaures Äthylamin

geben mit $2NO^3Ag$:

$$Ag^2S + SH^2 + 2NO^3NH^3(C^2H^5) + 2(SCNC^2H^5).$$

Salpetersaures Äthylamin. Äthylsenföl.

Das Äthylsenföl ist aufzufassen als Verbindung des einwertigen Äthyls mit dem Stickstoff, dessen 2 übrige Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sind. Letzterer ist seinerseits in betreff der beiden übrigen Affinitäten auf den Schwefel angewiesen: $S=C=N-(C^2H^5)$.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA.

Die verschiedenen Alcoholradicale lassen sich dergestalt mit SCN zu „Senfölen" vereinigen; das aus dem Sinigrin austretende Senföl enthält das Radical Allyl, C^3H^5, in Verbindung mit SCN. Es ist der Allyläther der Isosulfocyanwasserstoffsäure oder Isothiocyansäure (Sulfocarbimid) SCNH, welche nicht darstellbar ist, wohl aber die mit ihr isomere Sulfocyanwasserstoffsäure, Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure NCSH.

Das Allylamin $NH^2(C^3H^5)$ geht aus der Einwirkung von Wasserstoff auf Senföl hervor, wenn dieses in weingeistiger Lösung mit Zink und Chlorwasserstoff zusammengestellt wird: $SCN(C^3H^5) + 5\,HCl + 2\,Zn$

$$= 2\,ZnCl^2 + CH^2S + NH^2(C^3H^5)HCl$$

Thioformaldehyd. Salzsaures Allylamin.

und nebenbei auch: $SCN(C^3H^5) + 9\,HCl + 4\,Zn$

$$= 4\,ZnCl^2 + CH^4 + SH^2 + NH^2(C^3H^5)HCl.$$

Sumpfgas. Salzsaures Allylamin.

Beim Abdampfen der Auflösung bleibt Zinkchlorid und salzsaures Allylamin; aus letzterem wird durch Destillation des Rückstandes mit Kali die Base frei gemacht und in Oxalsäurelösung aufgefangen. Oxalsaures Allylamin bildet luftbeständige Krystalle, welche leicht reines Allylamin liefern. Dieses riecht nach Lauch und Ammoniak und siedet bei 58°.

Schon Salzsäure für sich vermag in hoher Temperatur in geschlossenem Rohre das Senföl in derselben Richtung zu zerlegen, ja sogar Wasser allein reagirt ebenso:

$$SCN(C^3H^5) + HCl + 2\,OH^2 = CO^2 + SH^2 + NH^2(C^3H^5)HCl.$$

Bei der Auflösung von Senföl in concentrirter Schwefelsäure entsteht Allylaminsulfat, ausserdem aber auch Kohlenoxysulfid, CSO:

$$2\,SCN(C^3H^5) + SO^4H^2 + 2\,OH^2 = (NH^2C^3H^5)^2SO^4H^2 + 2\,CSO.$$

Das Kohlenoxysulfid lässt sich leicht nachweisen, wenn man das aus der Mischung sich entwickelnde Gas (welches ausserdem auch SO^2 enthält) durch eine mit festem Ätznatron gefüllte Röhre führt. Es bildet sich Natriumcarbonat und Schwefelnatrium: $CSO + 4\,NaOH = CO^3Na^2 + Na^2S + 2\,OH^2$.

Das Allylaminsulfat krystallisirt bisweilen heraus, wenn man kleine Mengen Senföl (4 Teile) mit concentrirter Schwefelsäure (6 Teile) und Chloroform (3 Teile) sehr allmählich unter Abkühlung mischt. Wird das Gemenge mit Wasser verdünnt und mit Calciumcarbonat oder Baryumcarbonat digerirt, so gibt das Filtrat beim Eindampfen Allylaminsulfat.

Die Senföle vereinigen sich mit Ammoniak und Alkylaminen zu geschwefelten Harnstoffen, Thioharnstoffen; ein solcher ist das S. 20 erwähnte Thiosinamin, welches sich von dem gewöhnlichen Harnstoffe in leicht ersichtlicher Weise unterscheidet:

Thiosinamin: $CS\begin{cases}NH^2\\NH(C^3H^5)\end{cases}$ Harnstoff: $CO\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$

Das Thiosinamin verbindet sich nicht mit Salpetersäure oder Oxalsäure wie der Harnstoff, ist jedoch auch durch bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; die monoklinen Krystalle des ersteren schmelzen bei 74°. Noch ausgezeichneter krystallisirt der entsprechende mit Hülfe von Anilin (Phenylamin), $NH^2.C^6H^5$, dargestellte Harnstoff.

Dem Allylthioharnstoff oder Thiosinamin wird durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd der Schwefel entzogen, wobei eine stark alkalische Basis, das *Sinamin*, auftritt:

$$\underset{\text{Thiosinamin.}}{CSNH^2NH(C^3H^5)} + HgO = OH^2 + HgS + \underset{\text{Sinamin.}}{C^4N^2H^6}.$$

Das Sinamin ist Ammoniak, welches an Stelle eines H die Gruppe Allyl und statt eines zweiten H Cyan enthält:

$$N(C^3H^5)H(CN).$$

Der Schwefel hat, wie schon S. 19 gezeigt, ziemliche Neigung, aus dem Senföle selbst schon auszutreten, wodurch *Cyanallyl* entstehen kann. Dieser Zerfall des Öles geht langsam vor sich, wenn es mit Wasser aufbewahrt wird, rascher bei wiederholter Destillation desselben mit Wasser. Das Sinigrin liefert bei der Spaltung unter Umständen auch sogleich Cyanallyl, daher letzteres mitunter im Senföl zu finden ist.

Cyanallyl riecht angenehm lauchartig, schmeckt gewürzhaft, besitzt ein specifisches Gewicht von 0.888 bei 15° und siedet bei 119°. An diesen Eigenschaften kenntlich, würde es im Senföle nachzuweisen sein, wenn man dieses nach S. 20 in Thiosinamin verwandelt. Das Cyanallyl würde unverändert flüssig zurückbleiben, wenn das Thiosinamin durch freiwillige Verdunstung auskrystallisirt. Cyanallyl enthaltendes Senföl löst sich reichlicher in Wasser und muss auch ein geringeres specifisches Gewicht zeigen.

Künstliches Senföl. Erhitzt man 4 Teile Glycerin mit 1 Teil Oxalsäure auf 190°, so bildet sich neben anderen Producten auch Monoformin, welches alsbald in Allylalcohol, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt:

$$\underset{\text{Monoformin.}}{C^3H^5{\begin{matrix}(OH)^2\\O.COH\end{matrix}}} = OH^2 + CO^2 + \underset{\text{Allylalcohol.}}{C^3H^5(OH)}.$$

Lässt man Brom und roten Phosphor auf den Allylalcohol einwirken, so entsteht Bromallyl:

$$4\,C^3H^5OH + 5\,Br + P = \underset{\text{Phosphorsäure.}}{PO^4H^3} + HBr + 4\,\underset{\text{Bromallyl.}}{C^3H^5Br}.$$

Letzteres, in Weingeist gelöst, setzt sich bei sehr guter Abkühlung mit Rhodanammonium der Hauptsache nach folgendermassen um: $C^3H^5Br + NH^4SCN = \underset{\text{Brom-ammonium.}}{NH^4Br} + \underset{\text{Schwefel-cyanallyl.}}{SCN\,C^3H^5}$.

Statt des Bromallyls kann auch Jodallyl und statt des Ammoniumsulfocyanates (Rhodanammoniums) das Kaliumsalz angewendet werden, so dass Jodkalium als Nebenproduct erhalten wird.

Das Allylsulfocyanat, Schwefelcyanallyl oder Rhodanallyl ist isomer mit dem Senföl, riecht nach Lauch und Blausäure und nimmt den Kopf ein. Sein specifisches Gewicht ist bei $15^0 = 1.056$. Vom Senföl unterscheidet es sich ferner dadurch, dass seine weingeistige Lösung in ammoniakalischem Silbernitrate keinen Niederschlag erzeugt und dass es sich mit Ammoniak nicht verbindet. Erwärmt man Rhodanallyl mit Weingeist und Kali, so gibt die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid die Rhodanreaction. Diese tritt auch ein bei einem Senföle, welches bei 0^0 entsteht; im Senfbrei wird in niedriger Temperatur also wohl neben dem eigentlichen Senföle auch Rhodanallyl gebildet.

Aber auch umgekehrt scheint sich aus dem Senföle wieder Rhodanallyl bilden zu können. Altes Senföl, welches man mit Äther verdünnt, färbt sich mit Eisenchlorid rot (S. 20).

Rhodanallyl siedet bei 161^0, aber das Thermometer sinkt rasch auf 150^0, indem ersteres sich in Senföl verwandelt, was auch schon in der Sommerwärme allmählich ohne weiteres geschieht. Senföl kann in der That in angedeuteter Art fabrikmässig gewonnen werden; auch hier mischt sich in unerklärter Weise (s. oben, S. 18) eine immer nur höchst unbedeutende Menge Schwefelkohlenstoff bei.

Der Unterschied in dem Aufbau jener beiden isomeren Verbindungen lässt sich folgendermassen versinnlichen:

Sulfocyanallyl . . . $C^3H^5-S-C\equiv N$.

Senföl . . . . . $S=C=N-C^3H^5$

Das künstlich dargestellte Senföl scheint nunmehr das aus dem Samen destillirte aus dem Handel verdrängen zu wollen.

Ferneres Vorkommen des Senföles und verwandter Verbindungen. Der Meerrettig, die Wurzel von *Cochlearia Armoracia* L., liefert gleichfalls Schwefelcyanallyl, ebenso die Wurzeln von *Reseda lutea* L. und *Reseda luteola* L. und, wie es scheint,

auch die Wurzeln und Samen mancher *Acacia*-Arten, z. B. *A. lophantha* WILLD. aus Australien. Manche Cruciferen ausser dem Senf geben bei der Destillation Senföl neben Schwefelallyl, $(C^3H^5)^2S$. Letzteres allein wird ferner aus dem Knoblauch erhalten. Dass hingegen das gleichfalls schwefelreiche Öl der Asa foetida nicht hierher gehört, ist schon dadurch angedeutet, dass es die Polarisationsebene stark nach links dreht.

Der weisse Senf, die Samen der *Brassica alba*, HOOKER et THOMSON, enthalten *Sinalbin*, welches unter den bei Sinigrin (S. 18) auseinandergesetzten Bedingungen in Sinalbinsenföl, $SCN.C^7H^7O$ (Sulfocyan-Acrinyl), saures Sinapinsulfat, $SO^4H^2(C^{16}H^{23}NO^5)$ und Traubenzucker, $C^6H^{12}O^6$, zerfällt.

Das erstgenannte Zersetzungsproduct ist der blasenziehende Körper, eine nicht destillirbare Flüssigkeit.

Geschichte. Das Senföl wurde von den Chemikern und Pharmaceuten des Mittelalters nicht dargestellt und selbst die Wahrnehmungen von PORTA (1608) und NICOLAS LE FEBVRE (um 1660) zeigen, dass ihnen jenes Öl in reinem Zustande ebenfalls unbekannt war, obwohl sie vielleicht Spuren davon in Händen hatten. Das Senföl fehlt noch in den Pharmacopöen des vorigen Jahrhunderts, obgleich BOERHAAVE 1732 es als „acre et igneum vere" dem milden, durch Pressen des Senfs enthaltenen fetten Öle gegenüber hervorhob. MURRAY beschrieb ersteres 1794 als sehr scharf und schwerer als Wasser. THIBIERGE erkannte 1819 dessen Schwefelgehalt; aus seinen und aus eigenen Versuchen schloss GUIBOURT 1830, dass das scharfe Öl im Senfsamen nicht fertig gebildet enthalten sei.

Die äusserliche Anwendung des Senföles wurde 1825 von JULIA FONTENELLE, Apotheker in Paris, empfohlen.

Der Vorgang, welcher dem Auftreten des Isosulfocyanallyles des Senfsamens zu Grunde liegt, wurde hauptsächlich 1863 von WILL und KÖRNER aufgeklärt. Inzwischen hatten

ZININ, sowie auch BERTHELOT und DE LUCA 1855 die künstliche Darstellung des Senföles vermittelst Jodallyl und Schwefelcyankalium ausgeführt.

§ 171. Löffelkrautöl.

Spiritus Cochleariae wird dargestellt durch Destillation von 8 Teilen frischem Löffelkraut mit 3 Weingeist und 3 Wasser und Auffangen von 4 Teilen. Im Destillate ist das Öl aufgelöst, da das Kraut davon nur ungefähr $^1/_8$ pro Mille liefert. Es besteht der Hauptsache nach aus $SCN(C^4H^9)$, einem Senföle, welches die Gruppe C^4H^9, Butyl, enthält. Reines *Löffelkrautöl* zeigt 0.942 sp. Gew. und siedet bei 160°. Es liefert unter den bei Allylsenföl (§ 170, S. 24) erwähnten Umständen Butylamin, $NH^2(C^4H^9)$, welches bei 63° siedet, neben Kohlenoxysulfid. Mit Ammoniak zusammentretend, bildet das Löffelkrautöl den dem Thiosinamin entsprechenden Thioharnstoff, $CSNH^2NH(C^4H^9)$, dessen Krystalle bei 134° schmelzen.

Es gibt vier verschiedene Butylalcohole, $C^4H^9(OH)$, von abweichendem Aufbaue; aus dem *secundären* dieser Alcohole, welchem die Structur $CH^3.CH^2.CH(OH).CH^3$ zukommt, lässt sich ein Butylamin, $NH^2(C^4H^9)$, darstellen, dessen Butylgruppe, an Isothiocyan, SCN, gebunden, ein mit dem Butylsenföle des Löffelkrautes, Cochlearia officinalis L., übereinstimmendes Öl liefert. Aus den übrigen Butylalcoholen gehen procentisch gleich zusammengesetzte, aber verschieden aufgebaute Senföle hervor und noch viel mehr weichen die zugehörigen Thioharnstoffe in ihren Eigenschaften von einander ab.

In dem Spiritus Cochleariae lässt sich der Schwefel des Löffelkrautöles nachweisen, indem man zu 5 ccm des Spiritus 1 Decigramm Bleizucker, gelöst in 5 ccm Wasser, setzt und nach und nach so viel Natronlauge zugibt, als erforderlich ist, um das anfangs ausgeschiedene Bleihydroxyd wieder in Lösung zu bringen. Erhitzt man zum Sieden, so entsteht sehr bald schwarzes Schwefelblei. — Durch Quecksilberchloridlösung (1 in

20 Wasser) wird in Spiritus Cochleariae nach einigen Minuten ein weisser Niederschlag hervorgerufen, wie es auch bei einer alcoholischen Auflösung des Allylsenföles der Fall ist.

Geschichte. Löffelkrautgeist war schon Anfangs des XVII. Jahrhunderts in Deutschland officinell; das Öl wurde 1640 in der Ratsapotheke zu Braunschweig gehalten. Seinen Bau ermittelte HOFMANN 1874.

XXVI. Vom Methan abzuleitende Kohlenwasserstoffe.

§ 172.

Grubengas, Sumpfgas, Methan oder **Methylwasserstoff** heisst die Verbindung CH^4, ein farbloses und geruchloses Gas von 0.555 sp. Gew. (Luft = 1.000) ohne giftige Eigenschaften, welches sich bei -11^0 unter dem Drucke von 180 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. In Kohlenbergwerken bildet sich fortwährend Grubengas und veranlasst die „schlagenden Wetter". Aus Gewässern, auf deren Grunde die Verwesung von Pflanzen vor sich geht, entwickeln sich Blasen von Sumpfgas, welches auch den Darmgasen des Menschen nicht fehlt. Hier und da kommt es ferner in den Sitzen vulcanischer Thätigkeit, z. B. in den toscanischen Borsäurefumarolen (§ 49) vor.

Künstlich erhält man das Methan, wenn man z. B. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff dampfförmig auf glühendes Kupfer wirken lässt: $2\,SH^2 + CS^2 + Cu = 4\,Cu^2S + CH^4$.

Mit dem Methan stimmen eine grosse Zahl von Kohlenwasserstoffen darin überein, dass ihre Zusammensetzung der allgemeinen Formel C^nH^{2n+2} entspricht. Zu der dem Methan nahe stehenden Verbindung Äthan C^2H^6 gelangt man vermittelst der Gruppe CH^2, welche der Formel CH^2 beigefügt wird. Denkt man sich diese Addition weiter ausgeführt, so geht

daraus die *homologe Reihe* hervor, welcher unter anderem folgende Glieder angehören:

Methan	CH^4. —	Zusammensetzung:	C 75.0,	H 25.0
Äthan	C^2H^6	„	„ 80.0,	„ 20.0
Propan	C^3H^8	„	„ 81.8,	„ 18.2
Butan	C^4H^{10}	„	„ 82.7,	„ 17.3
Pentan	C^5H^{12}	„	„ 83.3,	„ 16.7
.....				
Undecan	$C^{11}H^{24}$	„	„ 84.6,	„ 15.3
.....				
Hekdecan	$C^{16}H^{34}$	„	„ 84.9,	„ 15.1
.....				
Pentatriacontan	$C^{35}H^{72}$	„	„ 85.3,	„ 14.6

Die chemischen und physicalischen Eigenschaften der Glieder dieser Reihe, soweit sie bekannt sind, zeigen stufenweise Unterschiede, dabei aber auch einen so ausgeprägt übereinstimmenden allgemeinen Character, dass man dieselben als gleichgeartet bezeichnen darf. Man nennt daher eine solche Stufenleiter von Verbindungen, deren Formeln sich durch die Gruppe CH^2 unterscheiden, eine *homologe Reihe*. Die Reihe des Sumpfgases wird auch als die *Reihe der Ethane* oder *Paraffine* aufgeführt. Ihre vier oben erwähnten Anfangsglieder sind bei 0° gasförmig, die folgenden, zwischen Pentan und Hekdecan, bei 15° flüssig. Die mittleren Glieder der Paraffinreihe, bis ungefähr zum Hekdecan, sind mit eigentümlichem Geruche ausgestattet, welcher jedoch in gleichem Masse abnimmt, wie die Zahl der Kohlenstoffatome steigt. Die Paraffine mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen sind unter 18° fest, krystallinisch, vollkommen geruchlos. Die höchsten Glieder, deren Schmelzpunct aber immer noch unter 100° liegt, erscheinen bei 15° grossblätterig krystallinisch, spröde und unter dem Hammer klingend; gut ausgebildete Krystalle sind jedoch nicht zu erhalten. Das sp. Gew. dieser Paraffine steigt bis erheblich über 0.94, scheint aber doch immer unter demjenigen des Wassers zu bleiben. In geschmolzenem Zustande beträgt das sp. Gew. immer nur 0.77 bis 0.78.

§ 173.

In der Erdkruste finden sich unter den verschiedensten geologischen Verhältnissen, in den ältesten und in den jüngsten Schichten, kleinere und grössere, oft ganz ungeheure Ansammlungen von Paraffin, welche ohne Zweifel sehr häufig nicht an Ort und Stelle entstanden sind. Nicht selten treten dieselben als Gasströme oder Erdölquellen, als *Steinöl, Naphtha, Petroleum*, zu Tage oder können erbohrt werden. Feste Paraffine, wie das *Erdpech*, *Asphalt*, *Ozokerit* u. s. w., eignen sich zu bergmännischer Förderung. Die *Entstehung der Paraffine* ist noch nicht genügend erklärt. Man nimmt an, dass sie aus der Einwirkung hoher Temperatur auf Pflanzen und Tiere hervorgegangen seien, doch reimt sich damit nicht das Vorkommen von Paraffinen in den ältesten Erdschichten, welche einer Zeit angehörten, in der nur erst sehr wenige lebende Wesen vorhanden sein konnten. Nach einer anderen Vermutung werden Verbindungen von Metallen mit Kohlenstoff angenommen, deren Zersetzung in der Glühhitze durch Wasserdampf vor sich gegangen wäre. In ähnlicher Weise entstehen geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen, wenn kohlehaltiges Eisen in Salzsäure oder Schwefelsäure aufgelöst wird (§ 13, I. S. 49).

Von besonders grossartigem Umfange sind die Petroleumlager Nordamericas, welche sich meist in sehr alten Erdschichten in einem schmalen Striche von Pennsylvania bis zur Hudsonsbai erstrecken. Vermutlich noch reichhaltiger sind die unermesslichen Lager im südcaspischen und caucasischen Gebiete.

Am Ostrande des Caucasus, ganz besonders in der Gegend von Baku, auf der Halbinsel Apscheron, welche in das Caspi-Meer vorspringt, finden sich Ablagerungen von Paraffinen in, allem Anscheine nach, ganz ungeheurer Masse. Auch am jenseitigen Ufer des Caspi-Meeres treten dieselben, namentlich auf der Halbinsel Tscheleken, wieder auf. Es fehlt nicht an sehr reichhaltigen Gasquellen, sonst aber walten feste Paraffine vor, wenigstens bilden flüssige Anteile nicht in so hohem Grade

den hervorragenden Bestandteil wie in dem americanischen Petroleum. In grosser Menge finden sich in den ostcaucasischen Gegenden und im Turkmenenlande, am Ostufer des Caspi-Meeres, schwarze, zähflüssige, als *Kirr* bezeichnete Gemenge von Paraffin und Erde, sowie feste, dunkel gefärbte, bei 75° bis 80° schmelzende Paraffine, welche unter dem Namen *Neftegil* längst bekannt sind und durch einfache Reinigung farblos und geruchlos werden, wie der ähnliche *Ozokerit* Galiziens. Bei Baku gibt es übrigens auch „edle, weisse Naphtha". Die Bewältigung, die Reinigung und der Transport der unglaublich grossen Massen aller dieser Paraffine des Caucasus haben noch mit den grössten Schwierigkeiten aller Art zu kämpfen, obwohl man sich mehr und mehr das Vorbild der Americaner zu nutze macht.

Abgesehen von den nur zum Teil verwerteten Gasen liefert Pennsylvania allein jährlich mindestens 1 Million Hectoliter (80 Million kg) Petroleum, gewöhnlich aber weit mehr. 1886 haben die caucasischen Quellen über 4 Millionen Ctr. (zu 100 kg) Leuchtpetroleum (Kerosen) in den Handel gebracht.

Die Ethane, Paraffine oder Grenzkohlenwasserstoffe sind zwar meist die bei weitem vorherrschenden, doch keineswegs die einzigen Bestandteile des Petroleums und der betreffenden festen Stoffe. Dieses geht schon daraus hervor, dass fast alle flüssigen und festen derartigen Ablagerungen stark, oft ganz schwarz, gefärbt sind. Im caspisch-caucasischen Petroleum kommen, oft sogar vorherrschend, „ungesättigte" Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n}, ferner solche der homologen Reihen C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4} und C^nH^n vor. Alle diese zum Teil noch wenig erforschten Kohlenwasserstoffe stehen im betreff ihres chemischen Verhaltens in sehr bestimmtem Gegensatze zu den sogenannten *aromatischen Kohlenwasserstoffen*, als deren Hauptrepräsentant das *Benzol* gelten mag. Auch diese letzteren sind namentlich im Petroleum von Apscheron und Baku am Südwestufer des Caspi-Meeres, sowie in demjenigen aus Rangun in Hinterindien vertreten und begleitet von sauerstoffhaltigen Verbindungen von

zum Teil saurer Natur. Das caucasische Petroleum liefert in der That neben den Paraffinen auch lohnende Mengen von Benzol und Anthracen $C^{14}H^{10}$. Das pennsylvanische Petroleum enthält bis 8 pC Propylbenzol (Cumol), welches auch den caucasischen Ölen nicht fehlt.

Die Erkennung und Abscheidung der einzelnen chemischen Verbindungen aus derartigen Gemengen ist eine sehr schwierige, kaum erst in Angriff genommene Aufgabe, welche ein hohes wissenschaftliches Interesse gewährt. Würde man die Übersicht der Zusammensetzung der Ethane, welche Seite 31 nur eben angedeutet ist, vervollständigen, so ergäben sich zahlreiche Fälle, wo die Resultate der Elementar-Analysen sich so sehr nähern, dass die daraus gewonnenen Zahlen nicht darüber entscheiden können, welche Verbindung vorliegt. Ferner ist die Zahl der möglichen Isomeriefälle unabsehbar; schon der Formel $C^{12}H^{26}$ könnten der Theorie nach 355 verschieden aufgebaute Kohlenwasserstoffe entsprechen, der Formel $C^{13}H^{28}$ nicht weniger als 799. Die in der Natur vorkommenden Paraffine enthalten in der That isomere Kohlenwasserstoffe, höchst wahrscheinlich wohl in sehr viel geringerer Zahl, als die Theorie voraussetzen liesse. Auch die Anzahl künstlich dargestellter isomerer Ethane bleibt sehr weit hinter der theoretischen Möglichkeit zurück. Vom Pentan z. B. sind alle drei möglichen isomeren Verbindungen dargestellt worden, nämlich das normale Pentan: $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$, das Isopentan: $CH^3\text{-}CH^2\text{-}HC(CH^3)_2$ und das Tetramethylmethan: $H^3C\text{-}C(CH^3)_3\text{-}CH^3$.

Das pennsylvanische Petroleum besteht allerdings zum grössten Teile aus *normalen Paraffinen*, d. h. aus solchen, deren Kohlenstoffatome in einfacher Kette aneinander gereiht sind, so dass keines mit mehr als zwei andern verbunden ist In den Isoparaffinen befindet sich ein Atom C mit drei anderen verbunden.

Die Trennung zweier Flüssigkeiten, selbst solcher von weit

auseinander liegendem Siedepuncte kann durch Destillation allein kaum erreicht werden, es liegt daher auf der Hand, dass das Gemenge von Paraffinen mit zum Teil nahe zusammenfallenden Siedepuncten, wie es in dem Petroleum gegeben ist, auf jenem Wege nicht wohl in die einzelnen Bestandteile zerlegt werden kann. Die Industrie geht aber gar nicht hierauf aus, sondern nur auf die Herstellung bestimmter Gruppen von Verbindungen, welche sich zu gewissen practischen Verwendungen eignen. Die gasförmigen Paraffine, meist aus Äthan, Propan, Butan bestehend, können nur im Bereiche der Petroleumquellen selbst verwertet werden, soweit es sich lohnt, dieselben durch Röhrenleitungen zu den Puncten hinzuführen, wo sie zur Beleuchtung oder Heizung nutzbar gemacht werden. Das tropfbar-flüssige Petroleum dagegen, welches freiwillig oder infolge von Bohrungen ausfliesst, oder durch Pumpen zu Tage gefördert wird, kann durch Destillation zunächst in leichtflüchtige, flüssig bleibende und in erstarrungsfähige Portionen geteilt werden. Ferner kommen in Betracht die Rückstände, welche bei den Destillationen zunächst erhalten werden. Das americanische Petroleum liefert in besonders reichlicher Menge Paraffine von niedrigem Siedepuncte, welche unter sehr verschiedenen Phantasienamen aufgeführt werden. Diejenigen Anteile, in welchen hauptsächlich Hexane C^6H^{14} (Siedepuncte 62°—72°), begleitet von Pentanen C^5H^{12} (Siedepuncte 30° bis 37°) sowohl, als von Heptanen C^7H^{16} (Siedepuncte um 100°), enthalten sind, bilden eine namentlich als Lösungsmittel für verschiedenste Substanzen, z. B. Fette und Alkaloïde, brauchbare Gruppe, welche sehr gewöhnlich als *Petroleumäther* oder *Petroleumbenzin* bezeichnet wird. Um diesen Anteil des Petroleums zu gewinnen, wird die Siedetemperatur zwischen 55° und 75° gehalten; das sp. Gew. des übergehenden Gemenges beträgt bei 15° ungefähr 0.64. Dass die Bezeichnung „Äther" einem Kohlenwasserstoffe nicht zukommt, folgt aus der bestimmten Bedeutung, welche die gegenwärtige Chemie diesem Ausdrucke (vergl. unten, bei Äther, § 185) beilegt. Die Benennung Benzin wurde ursprünglich dem Benzol (§ 251)

gegeben, an welches die niedrig siedenden Paraffine in betreff des Geruches und des Lösungsvermögens erinnern. Nachdem nun die Unterschiede in der Zusammensetzung und im chemischen Verhalten der Paraffine und des Benzols erkannt worden sind, erscheint es ebenfalls wenig gerechtfertigt, die Benennung Benzin auf Paraffine überzutragen; richtiger heisst daher das „Petroleumbenzin" einfach: leicht flüchtiges Petroleum oder Paraffin von niedrigem Siedepuncte.

Als Lösungsmittel für viele Substanzen dient auch oft das *Ligroïn,* hauptsächlich aus C^7H^{16} und C^8H^{18} (Siedepunct 124°) bestehend. Diese Paraffingruppe ist auch zu besonderen Beleuchtungszwecken dienlich, aber das gewöhnlich hierzu in so ungeheurer Menge verwendete Petroleum enthält Paraffingruppen, welche hauptsächlich aus Nonan C^9H^{20} und Decan $C^{10}H^{22}$ (Siedepuncte über 150°) gemengt sind. Diese vorzugsweise als *Petroleum* oder auch als *Kerosen* bezeichneten Leuchtöle sind noch mit wenig angenehmem Geruche und mit blauvioletter, von *Chrysochinon* bedingter *Fluorescenz* behaftet.

In America werden diese Leuchtöle zum Teile durch sehr ausgedehnte Röhrenleitungen, Pipe lines, nach ungeheuren Vorratsbehältern, Tanks, geführt, so dass der Handel die riesenhaften Mengen des in Pennsylvania geförderten und gereinigten Petroleums mit grosser Leichtigkeit handhabt; auch die Eisenbahnen haben für das Petroleum besondere „Tank cars". Die Röhren bringen die Rohware nach den Stellen, an denen letztere destillirt wird, und die fertigen Öle auch nach den Seeplätzen. Der americanische Petroleumhandel wird ganz von der *Standard Oil Company* beherrscht, welche 1882 nicht weniger als 20 Millionen Barrels, Fässer zu 42 Gallons (=190.8 Liter), Petroleum ausgeführt hat. Von anderer Seite kamen nur noch 2 Millionen Fässer dazu.

Von den leichtflüchtigen und daher leicht entzündlichen Paraffinen muss das zur Beleuchtung dienende Petroleum befreit sein. Nach den *polizeilichen Bestimmungen* darf eine solche Ware bei einer Erwärmung auf 21° unter einem

Barometerstande von 760 mm keine entflammbaren Dämpfe ausgeben. Die Ausführung dieser Prüfung muss mit eigens hierzu erdachten Apparaten geschehen, um den Entflammungspunct (flashing point) zu bestimmen; genau vergleichbare Resultate werden nur erhalten, wenn die Apparate von gleicher Construction sind und auch alle Umstände bei der Prüfung übereinstimmend eingehalten werden. Es versteht sich, dass übrigens nur durch fractionirte Destillation Aufschluss erhalten werden kann über den Gehalt des Petroleums einerseits an sehr leichtflüchtigen, feuergefährlichen, anderseits an allzuhoch siedenden, für die Beleuchtung vermittelst gewöhnlicher Lampen ungeeigneten Anteilen.

Nachdem die Leuchtöle abdestillirt sind, gehen diejenigen Anteile über, welche frei von Farbe, Fluorescenz und Geruch sind, oder doch in dieser Reinheit erhalten werden, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure schüttelt und in der Hitze durch Tierkohle filtrirt. Hierbei werden ihnen auch geringe Mengen basischer Verbindungen entzogen, welche dem rohen Petroleum nicht ganz fehlen. Man kann daher von solchem „*Paraffinöle*", welches auch, in Ermangelung eines wahrhaft bezeichnenden Namens *Paraffinum liquidum* heisst, verlangen, dass es an concentrirte Schwefelsäure (1.845 sp. Gew.) kaum noch färbende Stoffe abgebe, und dass Natrium in demselben seine metallische Oberfläche behalte. Ein solches, selbst unter 0° noch flüssiges Paraffin von 0.840 bis 0.860 sp. Gew. bei 15°, welches farblos und geruchlos ist, z. B. dasjenige aus der Fabrik von HELLFRISCH in Offenbach am Main, bei 15° unter häufigem Umschütteln mit dem gleichen Volum jener Schwefelsäure zusammenstehend, zeigt erst nach einigen Tagen eine sehr leichte Bräunung. Selbst bei Wasserbad-Temperatur und fleissigem Durchschütteln bleibt die Färbung im Laufe eines Tages immer noch sehr hell-braun. Vergleichende Versuche mit verschiedenen Proben des Paraffins werden besser bei 15° ausgeführt; in der Kälte treten Unterschiede hervor, welche nicht wahrnehmbar werden, wenn man sogleich erwärmt. Bei

mehrtägiger Einwirkung der Säure wird schliesslich jedes Paraffin dunkelbraun.

Solche flüssige Paraffine können unter gewöhnlichen Umständen kaum noch destillirt werden, oder beginnen doch nicht unter 360° zu sieden. Dennoch lassen sie sich, in dünner Schicht auf dem Wasserbade ausgebreitet, allmählich verflüchtigen.

Das eben angedeutete Verhalten zu Natrium und zu Schwefelsäure können Paraffingruppen von verschiedener Zusammensetzung darbieten; schon die sehr abweichende Dünnflüssigkeit oder mehr ölige Consistenz der in den Handel gelangenden Sorten des Paraffinum liquidum zeigen, dass diese keineswegs gleich bleibende Gemenge darstellen. Den nämlichen Anforderungen entsprechen endlich auch gehörig gereinigte Sorten derjenigen Paraffine, welche erst in Temperaturen von mehr als 45° schmelzen und in niedrigerer Temperatur, vermutlich ausnahmslos, von microkrystallinischer oder deutlich blätteriger Structur sind. Auch diese zeigen in geschmolzenem Zustande das gleiche Verhalten zu Schwefelsäure und Natrium.

Die flüssigen Paraffine sind mit Alcohol oder alcoholischen Flüssigkeiten wenig mischbar, wohl aber mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, verhalten sich also ähnlich wie die Fette. Von diesen unterscheiden sie sich durch die ungemeine Leichtigkeit, mit welcher sie in poröse Körper eindringen, z. B. in Holz und Kautschuk; durch flüssiges Paraffin wird die Geschmeidigkeit der Kautschukschläuche sehr erhöht. Auch mit Fetten sind die Paraffine sehr gut mischbar; die oben erwähnte Schwefelsäureprobe kann zur Erkennung von *Fett in Paraffin* dienen. Während letzteres der Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. bei zweistündigem Verweilen auf dem Wasserbade kaum eine schwache Braunfärbung verleiht, tritt sofort Schwärzung ein, wenn man dem Paraffinum liquidum vorher auch nur $^1/_2$ pC Fett, z. B. Mandelöl oder Cacaobutter, zugesetzt hatte. Auch Wachs, welches übrigens in

flüssigem Paraffin in der Kälte nicht gelöst bleibt, verrät sich in gleicher Weise. Dass man auch mit Hülfe der Verseifung (§ 224) Zusätze von Fett erkennen kann, versteht sich von selbst.

§ 174.

Zwischen den flüssigen und den festen Paraffinen gibt es weiche, salbenartige Gemenge, welche bei 35° bis 40° klar schmelzen. Derartige Präparate sind zuerst unter dem Phantasie-Namen *Vaseline* in America dargestellt worden aus den sehr hoch siedenden Anteilen, welche nach der Destillation des Leuchtpetroleums übergehen. Man kann auch weiche Paraffingemenge durch Zusammenschmelzen von festem Paraffin, z. B. mit dem vierfachen Gewichte flüssigen Paraffins herstellen. Die beliebte zähe, beinahe gallertartige Consistenz des americanischen Vaselins lässt sich vermittelst flüssigen Paraffins vom Caucasus und festen Paraffins aus Galizien ebenfalls erreichen. Die deutsche Paraffinindustrie hat jetzt flüssiges Paraffin dargestellt, welches den schon erwähnten Anforderungen in betreff der Schwefelsäure völlig genügt, sich ausserdem aber auszeichnet durch Dickflüssigkeit, ohne jedoch in der Kälte festes Paraffin auskrystallisiren zu lassen. Ferner sind diese neueren Präparate nur noch unter vermindertem Luftdrucke (im Vacuum) destillirbar, von nahezu 0.90 sp. Gew., auch völlig geschmacklos. Ein solches zähflüssiges Paraffinum liquidum gibt schon mit wenigen Procenten festen Paraffins, z. B. mit dem aus Ozokerit dargestellten, bei 80° schmelzenden *Ceresin* ein dem americanischen Vaselin in betreff der Consistenz nahe kommendes *Unguentum Paraffini*.

Geschichte. Die auffallenden Eigenschaften der Erdöle waren schon der alten Welt sehr wohl bekannt; Petroleum wurde in den mittelalterlichen Apotheken gehalten, wie auch die verwandten, dunkel gefärbten, stark riechenden und mehr oder weniger festen *Asphalt*-Arten, welche in der Natur neben dem Petroleum vorkommen. Bis zu unserer Zeit fand italienisches

Petroleum pharmaceutische Verwendung. Dasselbe ist rötlich, fluorescirt sehr schön blau und besitzt einen besondern Geruch. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Ethane bis zum Butan, auch die bei 30° flüssigen Pentane, vielleicht selbst die Hexane, scheinen dem italienischen Steinöle zu fehlen, da es erst gegen 90° in volles Sieden zu gelangen pflegt. Schon im Altertume benutzte man Steinöl aus Pozzuoli bei Neapel, später ganz besonders *Oleum Petrae* aus *Miano* (nicht Amiano) bei Medesano oder St. Andrea de Taro in den Appenninen von Parma. Die letzteren Quellen scheinen seit langem kaum mehr Steinöl zu liefern.

„*Petroleum nigrum seu Naphtha nigra crassa*" aus Burgdorf unweit Hannover und aus Braunschweig kannte schon VALERIUS CORDUS um 1540. Auch das Petroleum von Pechelbronn im Unterelsass wurde schon im XV. Jahrhundert genannt und seit 1742 fabrikmässig ausgebeutet.

In Boryslow, unweit Drohobycz, südwestlich von Lemberg, waren 1831 Versuche zur Ausbeutung und Verwertung des galizischen Petroleums und Paraffins im Gange. Das feste Material wurde seit ungefähr 1833 als *Ozokerit* (ὄζω, ich rieche; κήρας, Horn) bezeichnet. Der grösste Teil desselben wird gegenwärtig auf die harten, hoch schmelzenden Paraffinsorten verarbeitet.

Auch das caucasische Petroleum, von Baku, auf der Halbinsel Apscheron, ist seit undenklichen Zeiten bekannt, namentlich waren dort die brennenden Gasströme, das „ewige Feuer" von Surahaneh, unweit Baku, Gegenstand religiöser Verehrung. Es bedurfte aber des Beispieles der Americaner, um zur Ausbeutung der caucasischen Kohlenwasserstoffe den Anstoss zu geben. Als Baku 1806 von den Russen in Besitz genommen wurde, verfiel die „Naphtha" dem Monopol und erst seit 1872 begann dort die Entwickelung einer wirklichen Petroleumindustrie, nachdem die Regierung die Gruben an Privatleute überlassen hatte.

BUCHNER hatte 1820 das Paraffin im Erdöl von Tegernsee in Bayern wahrgenommen, der Name Paraffin wurde aber erst

1830 durch KARL VON REICHENBACH in Blansko in Mähren einem Producte der trockenen Destillation des Buchenholzteeres beigelegt mit Bezug auf seine grosse Widerstandsfähigkeit, welche zunächst nur sehr geringe Affinitäten — parum affine — dieser Substanz erkennen liess. Der Anstoss zur fabrikmässigen Darstellung und zur technischen Verwertung des Paraffins ging 1847 von LYON PLAYFAIR und YOUNG, sowie 1849 von REECE in Schottland aus.

In America waren die Seneca-Indianer ebenfalls schon lange mit einzelnen Petroleumquellen bekannt, deren Producte sie zu Salben verwendeten. Seit 1850 wurde versucht, Leuchtöl aus dem Petroleum zu gewinnen, was erst 1859 in ungeahntem Umfange durch den Obersten DRAKE ermöglicht wurde, als er (27. August) die Quellen im Oil-creek Thale, Venango County, in Pennsylvania, energisch anbohrte. Diese ungeheuren Ablagerungen lieferten alsbald in manchen Jahren Monat für Monat über 1 Million Hectoliter Petroleum. Seit 1883 macht sich eine Abnahme bemerklich.

Der nahe liegende Gedanke, dunkel gefärbtes Petroleum vermittelst Tierkohle zu entfärben, wurde schon 1847 von Seiten des Engländers CHARLES BLATCHFORD MANSFIELD in Cambridge zum Gegenstande eines Patentes gemacht und ebenso liess sich ROBERT A. CHESEBROUGH in New York 1865 und 1866 die Anwendung von heisser Tierkohle in America patentiren. In einem Patente von 1872 legte derselbe seinem Präparate den Phantasienamen *Vaseline* bei. Dieses salbenartige Gemenge war noch von gelber Farbe und zeigte sich in flüssigem Zustande stark fluorescirend. Beides wurde, ungefähr seit 1880, durch die deutsche Industrie infolge der Anwendung von concentrirter Schwefelsäure beseitigt, wozu die Pharmacopea Germanica 1881 vollends den Anstoss gab, indem sie nur farbloses, geruchloses, geschmackloses und säurefreies Paraffin zulässt, welches der Schwefelsäure von 1.840 sp. Gew. widersteht.

Die Unveränderlichkeit der Paraffine empfiehlt sie als Salbenmaterial, doch sind sie nicht imstande, erhebliche Mengen

von wässerigen oder weingeistigen Flüssigkeiten dauernd aufzunehmen, wie die Fette und das *Lanolin* (§ 235), welchen man auf diese Weise die verschiedensten Substanzen, Salze wie Extracte, beimischen kann.

XXVII. Alcoholgruppe.

§ 175. Weingeist.

Der Weingeist ist eine Mischung von Äthylalcohol mit Wasser. Von dieser schon solange gebrauchten Äthylverbindung wurde die Bezeichnung Alcohol zunächst 1834 durch DUMAS und PÉLIGOT auf den seit 1812 mangelhaft bekannten Holzgeist $CH^3(OH)$ übertragen, indem sie dessen Ähnlichkeit mit dem „Alcohol" nachwiesen, ihm den Namen *Methylalcohol* (*μέθυ*, Wein, *ὕλη*, Holz) beilegten und so den Ausdruck Alcohol zu einem allgemeinen Begriffe erhoben, unter welchen seither eine grosse Anzahl organischer Verbindungen gebracht worden ist.

Die Alcohole sind neutral, obwohl nach Art anorganischer Basen fähig, sich unter Wasseraustritt mit Säuren zu verbinden. Sie enthalten ein oder n Male die Gruppe Hydroxyl OH; zieht man OH oder $(OH)^n$ von der Formel eines Alcohols ab, so bleibt ein Kohlenwasserstoff, das *Alkyl* oder Radical des zugehörigen Alcohols. Alcohole mit nur einem OH heissen einatomige oder einsäuerige, die übrigen mehratomige, mehrsäuerige; bis jetzt ist eine höhere Zahl als 6 (OH) nicht nachgewiesen worden.

Der Äthylalcohol gehört den *einsäuerigen* Alcoholen an, deren Formel durch $C^nH^{2n+2}O$ ausgedrückt wird; das erste Glied ihrer Reihe ist der Methylalcohol CH^4O. Das zweite, der Äthylalcohol C^2H^6O, unterscheidet sich durch

einen Zuwachs von CH^2 und in derselben Weise stellt sich jeder folgende Alcohol als ein um je CH^2 vermehrtes, höheres Glied derselben Classe dar. Eines der letzten ist der aus Bienenwachs zu gewinnende Melissylalcohol (oder Myricylalcohol), $C^{30}H^{62}O$, der bei 85° schmilzt und nicht ohne Zersetzung destillirbar ist.

Neben dem Methylalcohol findet sich im rohen Holzgeiste in nur sehr geringer Menge ein Alcohol als Repräsentant der Reihe $C^nH^{2n}O$, nämlich der Allylalcohol C^3H^6O. Das zugehörige Alkyl C^3H^5 ist, mit CSN verbunden, das Allylsenföl (§ 170, S. 27).

Von den *zweisäuerigen* oder zweiatomigen Alcoholen oder *Glycolen* sind genauer untersucht diejenigen von der Formel $C^nH^{2n+2}O^2$, z. B. das Äthylglycol $C^2H^6O^2$. Unter den *dreisäuerigen* vertritt das *Glycerin* $C^3H^5(OH)^3$ die Formel $C^nH^{2n+2}O^3$; zu der *viersäuerigen* ist zu rechnen der *Erythrit* $C^4H^6(OH)^4$, welcher aus Farbflechten dargestellt wird. *Pinit* und *Quercit* $C^6H^7(OH)^5$ sind *fünfsäuerig;* zu den *sechssäuerigen* gehören *Mannit, Dulcit, Isodulcit* und *Sorbit* $C^6H^8(OH)^6$.

Unter den einsäuerigen Alcoholen sind drei Arten zu unterscheiden, primäre, secundäre und tertiäre. In den *primären* bildet das Hydroxyl zunächst mit CH^2 die Gruppe CH^2OH. Wirkt Sauerstoff auf einen derartigen Alcohol, so tritt aus dieser Gruppe H^2 in Form von Wasser aus und CHO gibt, mit dem Alkylreste „Aldehyd":

$$\underset{\text{Äthylalcohol.}}{C^2H^6O} + O = \underset{\text{Acetaldehyd.}}{CH^3CHO} + OH^2$$

Bei kräftiger Oxydation wird eine Säure gebildet, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des ursprünglichen Alcohols besitzt, z. B.:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{CH^3CHO} + O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH^3COOH}$$

Die von den normalen Kohlenwasserstoffen (§ 173, S. 34) abgeleiteten primären Alcohole unterscheidet man als *normale* Alcohole.

In den *secundären Alcoholen* ist die Gruppe CHOH anzunehmen, von welcher bei mässiger Oxydation der Rest CO

übrig bleibt. Durch diese Reaction gebildete Körper heissen *Ketone:* $CH^3CH(OH)CH^3 + O = OH^2 + CH^3CO CH^3$
Isopropylalcohol. Aceton.

Bei kräftigerer Einwirkung des Sauerstoffes auf secundäre Alcohole oder Ketone entsteht nicht eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, sondern je nach Umständen mehrere an C ärmere, z. B.: $C^3H^8O + 3O = OH^2 + CH^2O^2 + C^2H^4O^2$
Ameisensäure. Essigsäure.

und weiterhin wird auch wohl die Ameisensäure zerstört.

Secundäre Alcohole liefern leicht unter Wasserabspaltung Kohlenwasserstoffe von der Formel C^nH^{2n}, z. B.:

$C^4H^{10}O$ gibt $OH^2 + C^4H^8$
secundärer Butylalcohol. Butylen.

Die *tertiären* Alcohole sind durch die Gruppe COH bezeichnet; bei der Oxydation dieser Alcohole erfolgt die Bildung kohlenstoffärmerer Säuren sofort. Der tertiäre Butylalcohol z. B. gibt Kohlensäure und Essigsäure neben Aceton und nur Spuren einer Buttersäure.

Die Alcohole von gleicher procentischer Zusammensetzung unterscheiden sich auch in betreff ihres Siedepunctes. Bei den primären, und zwar bei den normalen (Seite 43), liegt derselbe am höchsten (z. B. Amylalcohol 137°), bei den tertiären am niedrigsten (tertiärer Amylalcohol 97°).

Wird der einfachste einwertige normale Alcohol, der Methylalcohol, als *Carbinol* bezeichnet und durch $CH^3.OH$ ausgedrückt, so stellen sich die primären Alcohole dar als Carbinol, worin H der Methylgruppe CH^3 durch ein Alkyl vertreten ist, z. B. $CH^3.CH^2OH$ Äthylalcohol ist Methylcarbinol, $C^4H^9.CH^2OH$ Amylalcohol ist Butylcarbinol; primäre Alcohole sind also *Monalkylcarbinole.* — In den secundären Alcoholen sind zwei Wasserstoffatome des Carbinols durch Alkyle ersetzt; sie sind daher *Dialkylcarbinole* und müssen mindestens drei Kohlenstoffatome enthalten. Das einfachste Dialkylcarbinol ist $CH^3.CHOH.CH^3$, Dimethylcarbinol, der secundäre Propylalcohol, während der primäre Propylalcohol durch $CH^3.CH^2.CH^2.OH$ ausgedrückt wird. — $CH^3.CHOH.C^2H^5$ Methyläthylcarbinol, ist der secundäre Butylalcohol, dessen § 171, S. 29 gedacht

wurde; primärer Butylalcohol ist dagegen Propylcarbinol $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2OH$.

Tertiäre Alcohole sind aufzufassen als Carbinole, worin vollständiger Ersatz der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Alkyle stattgefunden hat. Die einfachsten hierher gehörigen Verbindungen müssen daher vier Kohlenstoffatome enthalten, z. B. $(CH)^3COH$, Trimethylcarbinol, ist der tertiäre Butylalcohol.

Die beiden eben genannten Propylalcohole sind procentisch gleich zusammengesetzt, sowie ihrerseits die drei Butylalcohole ebenfalls übereinstimmen. Dazu kommt überdies noch ein vierter nach dem Typus der primären zusammengesetzter Butylalcohol, daher als primärer *Isobutylalcohol* zu bezeichnen, dessen Bau, im Gegensatze zu dem schon genannten primären Normalbutylalcohole, aus folgender Formel ersichtlich ist: $CH^3.CH^3.CH.CH^2OH$. Es gibt also vier *isomere* Butylalcohole.

Der nächstfolgende Alcohol, der Pentylalcohol oder Amylalcohol $C^5H^{12}O$, kann in acht isomeren Formen auftreten, der Hexylalcohol $C^6H^{14}O$ schon in 16. Mit der steigenden Zahl der Kohlenstoffatome wächst die Anzahl der theoretisch möglichen Fälle von Isomerie sehr rasch; wie weit die wirkliche Existenzfähigkeit dieser Verbindungen reicht, steht noch nicht fest.

Der Aufbau des *Äthylalcohols* kann nicht anders als nach der Formel $CH^3.CH^2OH$ gedacht werden. Eine Gruppe CH^4 kann darin nicht angenommen werden, weil die Affinitäten des Kohlenstoffes durch 4 H vollkommen befriedigt, eine Verbindung von CH^4 mit andern Gruppen daher unmöglich wäre. CH^5 oder CH^6 können nicht bestehen. Der Ausdruck $CH^3.O.CH^3$ würde dem Äthylalcohole procentisch entsprechen und in der That ist eine Verbindung bekannt, nämlich der Methyläther, auf welchen diese Formel passt. Dieser Körper zeigt ganz andere Eigenschaften als der Äthylalcohol, er ist z. B. bei Temperaturen über -23^0 gasförmig. Die Formel $CH^3.CH^2OH$ lässt sich ableiten von $CH^3.CH^3=C^2H^6$,

Äthan oder Dimethyl, worin ein H der einen Methylgruppe durch OH ersetzt ist. Für jeden höheren einsäuerigen Alcohol gilt dasselbe; jedem entspricht ein Kohlenwasserstoff, dessen empirische Formel durch Subtraction des O erhalten wird. Die ganze Reihe der alcoholbildenden Kohlenwasserstoffe, welcher das Äthan angehört, bietet die Zusammensetzung C^nH^{2n+2} dar und wird unter dem Namen der *Ethane* oder auch *Paraffine* (§ 172, S. 31) zusammengefasst.

Die Bildung der *einsäuerigen* Alcohole $C^nH^{2n+2}O$ lässt sich daher auch erklären als Substitution eines H der Ethane durch OH; werden in gleicher Weise 2 OH eingeführt, so entstehen die *zweisäuerigen* Alcohole, oder Glycole. Gelangen 3 OH an die Stelle von 3 H in ein Ethan, so entstehen *dreisäuerige Alcohole*, die Glycerine.

Die Ethane, mit Ausnahme des Methans, lassen sich auch betrachten als Zusammenlagerung von Alkylen, als *Dialkyle*. Äthan z. B. als Dimethyl, Butan als Diäthyl, Pentan als Methylbutyl: $CH^3 + C^4H^9 = C^5H^{12}$.

Die Ethane, die zugehörigen Alkyle und Alcohole bilden *homologe Reihen*, deren Glieder sich in ihren Eigenschaften stufenweise gesetzmässig unterscheiden.

Einige Glieder dieser drei Reihen sind z. B. die folgenden Verbindungen:

Ethane	C^nH^{2n+2}	Alkyle	C^nH^{2n+1}	Alcohole	$C^nH^{2n+2}O$
Methan	CH^4	Methyl	CH^3	Methylalcohol	CH^4O
Äthan	C^2H^6	Äthyl	C^2H^5	Äthylalcohol	C^2H^6O
Propan	C^3H^8	Propyl	C^3H^7	Propylalcohole	C^3H^8O
Butan	C^4H^{10}	Butyl	C^4H^9	Butylalcohole	$C^4H^{10}O$
Pentan	C^5H^{12}	Pentyl	C^5H^{11}	Amylalcohole	$C^5H^{12}O$
. . . . .		. . . . .		. . . . .	
. . . . .		. . . . .		. . . . .	
Hekdekan	$C^{16}H^{34}$	. . . . .		. . . . .	
. . . . .		. . . . .		Melissylalcohol	$C^{30}H^{62}O$

Vorkommen und Bildung des Äthylalcohols. In den ätherischen Ölen von Umbelliferenfrüchten, z. B. denjenigen von Anthriscus Cerefolium Cuminum Cyminum, Heracleum giganteum, H. Sphondylium, Pastinaca sativa, kommen vor der Reife Ester des Äthylalcohols vor; dass auch der Alcohol selbst nachgewiesen werden konnte, beruht vermutlich auf einem Zerfalle der Ester, welcher ja so leicht eintritt. Der Äthylalcohol entsteht bei der als Gärung bezeichneten Spaltung des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers (der Laevulose).

Die *Synthese des Äthylalcohols* ist mit Hülfe des Acetylens C^2H^2 ausgeführt worden, welches unter anderem erhalten werden kann, wenn man den electrischen Flammenbogen zwischen Spitzen aus Gaskohle durch Wasserstoff schlagen lässt, oder auch durch Einwirkung von Natrium oder rotglühendem Kupfer auf Chloroformdampf. In ammoniacalischem Kupferchlorür, Cu^2Cl^2, bildet das Acetylengas einen roten Niederschlag, vermutlich $C^2CuH + CuO$, welcher, mit Zink und Ammoniak behandelt, Äthylen, $CH^2.CH^2$, (ölbildendes Gas) liefert. Bei anhaltendem Schütteln dieses auf andere Art allerdings leichter herstellbaren Gases mit concentrirter Schwefelsäure wird es von ihr aufgenommen, indem sich Äthylschwefelsäure (Weinschwefelsäure, § 185) bildet:

$$C^2H^4 + SO^4H^2 = SO^4H(C^2H^5).$$

Diese letztere mit Wasser gekocht, liefert Alcohol:

$$SO^4H(C^2H^5) + OH^2 = SO^4H^2 + C^2H^6O$$

Die Reaction wird durch Zusatz von Kali sehr beschleunigt: $SO^4H(C^2H^5) + KHO = SO^4HK + C^2H^6O$

Äthylschwefelsäure. Kaliumsulfat.

§ 176.

Kohlendioxyd und *Äthylalcohol* sind die Producte der Spaltung des Zuckers: $C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 2C^2H^6O$.

Diese kann zwar, wenigstens in sehr kleinem Masstabe, ohne weiteres in zuckerhaltigem Zellgewebe nachgewiesen werden, es gibt aber practisch kein anderes Mittel zu jener

Zersetzung des Zuckers, d. h. zur Gewinnung von Alcohol, als die *Gärung*. In viel Wasser gelöster Zucker wird in höchst eigentümlicher Weise durch microscopische Pilze, besonders die Saccharomyces-Arten zersetzt.

Zur vollen Entfaltung der Lebensthätigkeit der *Hefepilze* nach dieser Richtung ist eine Temperatur von 20° bis 30° am förderlichsten und das Gedeihen der Pilze ist ferner an die gleichzeitige Gegenwart von Nährstoffen geknüpft. Als solche stehen Stickstoff und Kaliumphosphat in erster Linie; auch Magnesium und Schwefel scheinen unentbehrlich zu sein. Der Stickstoff kann den Hefepilzen in Form von organischen oder anorganischen Ammoniumsalzen, nicht als Nitrat, geboten werden. Endlich ist auch der Zutritt von Sauerstoff Bedingung des richtigen Ganges der Gärung. Ihr Verlauf ist nicht nur durch die Art des Hefepilzes, sondern auch ganz besonders durch die Temperatur bedingt und wird zugleich beeinflusst durch die Gegenwart anderer, an der Zuckerspaltung selbst unbeteiligter Stoffe (vergl. z. B. bei Milchsäure).

Bei der Darstellung des Weingeistes aus dem Zucker der Rüben oder des Zuckerrohres wird der Rohrzucker zunächst durch die Hefe in Traubenzucker und Fruchtzucker (Laevulose) zerlegt; diese beiden Zuckerarten erst sind gärungsfähig. Hierauf findet, bei Temperaturen zwischen 0 und 35°, die Spaltung des Zuckers in derart statt, dass Kohlensäure und Äthylalcohol die bei weitem vorherrschenden Producte sind. Die Thätigkeit der Hefepilze ist nicht unbegrenzt, obwohl dieselben jedenfalls mehr als das hundertfache Gewicht Zucker zu zerlegen vermögen. Wenn die Pilze ihre Lebensthätigkeit einstellen, so hört auch die Gärung auf.

Ausser Äthylalcohol treten unter den erwähnten Umständen andere homologe Alcohole auf, z. B. Propylalcohole, Butylalcohole, Amylalcohole, Capronalcohole $C^6H^{14}O$ (Hexylalcohole), Caprylalcohole $C^8H^{18}O$ (Octylalcohole), ferner Glycerin, Bernsteinsäure, Aldehyde. Ungefähr 6 pC des der Gärung unterworfenen Zuckers werden durchschnittlich zur Bildung dieser Nebenproducte verbraucht.

Bei der Weingärung entstehen auch Verbindungen der Alcohole mit Säuren, z. B. mit Essigsäure, Buttersäure, welche als zusammengesetzte Äther (§ 178, S. 58) bezeichnet werden. Durch derartige Begleiter des Äthylalcoholes wird sein Geruch und Geschmack in hohem Grade je nach dem Gärungsmateriale beeinflusst.

Als Rohstoffe zur Gewinnung von Alcohol, zunächst mit Wasser zu „Weingeist" verbunden, können herbeigezogen werden:

a) bereits gegorene Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, Obstwein,

b) Zucker in mehr oder weniger reiner, in fester oder flüssiger Form, welcher vor allem aus dargeboten wird von der Zuckerrübe, dem Zuckerrohr, von Sorghum saccharatum, Obst, Johannisbrot, Palmen, Melasse, Honig, Milch (Kumis),

c) andere Kohlenhydrate, welche zuerst in Zucker übergeführt werden müssen, z. B. Cellulose in Form von Flechten (Lichenin) und Sägespänen, Stärkemehl aus Cerealienfrüchten (Gerste, Korn, Roggen, Mais, Reis) und Knollen (Kartoffel), Inulin (aus Helianthus tuberosus, Topinambur).

Das Product der Gärung gibt bei der Destillation ein Gemenge von Alcoholen und Wasser mit den andern flüchtigen Stoffen.

Wasserfreier Äthylalcohol kann nicht unmittelbar daraus destillirt werden, auch wenn die Siedetemperatur des Alcoholes eingehalten wird. Das Wasser hält den letzteren grösstenteils zurück bis zu Temperaturen, welche zwischen 78° und 100° liegen; dann reisst sich mit Wasser beladener Alcoholdampf los. Die Siedepuncte der Mischungen von Alcohol und Wasser wechseln je nach dem Verhältnisse der beiden Stoffe. Durch höchst sinnreiche Vorrichtungen ist es jedoch möglich, das Dampfgemenge zu zerlegen, so dass aus diesen vervollkommneten Destillationsapparaten ein Alcohol mit nur wenigen Procenten Wasser hervorgeht. Gleichzeitig werden auch namentlich diejenigen andern Alcohole, besonders Amylalcohol beseitigt, welche den „Fuselgeruch" des rohen Weingeistes bedingen.

Die Grossindustrie liefert hauptsächlich Weingeist, welcher in 100 Gewichtsteilen 85 bis 90 Teile Alcohol enthält. Das Wasser kann dem Weingeiste entzogen werden, wenn man ihn wiederholt mit geglühtem kohlensaurem Kalium oder mit Chlorcalcium oder Ätzkalk zusammenschüttelt und rectificirt. Zur Beseitigung der letzten Spuren von Wasser dienen auch wohl entwässerter Kupfervitriol oder Ätzbaryt. Den wasserfreien Weingeist pflegt man als absoluten Alcohol zu bezeichnen.

Zusammensetzung des Äthylalcohols.

2 C	24	52.2	2 Vol.	C Dampf	1.658
6 H	6	13.0	6 „	H	0.416
O	16	34.8	1 „	O	1.106
$CH^3.CH^2OH$	46	100.0	2 Vol.	Alcohol	3.180
			1 „	„	1.590

Eigenschaften. Der Alcohol wird bei -129^0 zähflüssig und bei $-130^0.5$ fest. Bei 0^0 beträgt sein sp. Gew. 0.809, bei 15^0 0.798; er siedet bei 78.4^0 unter 760 mm Luftdruck.

Dampfspannung bei	15^0	. . . .	32	mm
„ „	30^0	. . . .	78	„
„ „	80^0	. . . .	812	„
„ „	100^0	. . . .	1694	„

Der eigenartige Geruch und Geschmack des Äthylalcoholes wird durch die geringsten Beimengungen stark beeinflusst; dem über Ätzkalk rectificirten Alcohol haftet ein unangenehmer Beigeruch an.

Manche Gase und Dämpfe werden von Alcohol in grösserer Menge aufgenommen als von Wasser. Bei 0^0 absorbirt derselbe 18 Volumina Schwefelwasserstoff, das Wasser nur 4. 1 Vol. Alcohol von 0^0 verschluckt 327 Volumina Schwefligsäure-Anhydrid SO^2; Wasser vermag nur 69 aufzunehmen. Alcohol ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Glycerin, Äther, Chloroform, mit sehr vielen ätherischen Ölen, besonders mit den sauerstoffhaltigen. Mit Schwefelkohlenstoff mischt sich der Alcohol klar, sofern ersterer keinen freien Schwefel und der Alcohol kein Wasser enthält. Durch sein Lösungsvermögen

für unzählige, in Wasser weniger oder gar nicht lösliche Substanzen ist der Alcohol, selbst der wässerige, von jeher ein unentbehrliches Lösungsmittel gewesen. Er vermag die Alcaloïde, Campherarten, die meisten Harze und organischen Säuren zu lösen, nicht aber in erheblicher Menge die fetten Öle, mit Ausnahme des Ricinusöles. Die meisten Carbonate und Sulfate der Metalle, auch manche Chloride, sind in Alcohol unlöslich.

Er nimmt mit grosser Begier Wasser auf; bei der Mischung beider Flüssigkeiten tritt schwache Wärmeentwickelung und Zusammenziehung ein. Die Erwärmung ist am beträchtlichsten, wenn man 30 Gewichtsteile wasserfreien Alcoholes mit 70 Gewichtsteilen Wasser mischt; die Erhöhung der Temperatur beträgt ungefähr 9°.

Die Zusammenziehung ist am grössten, wenn 46 Teile Alcohol mit 54 Wasser, entsprechend der Formel $C^2H^6O + 3\,OH^2$, gemischt werden.

$C^2H^6O = 46$; 46 g Alcohol $= \frac{46}{0.798} = 58$ ccm,

$3\,OH^2 = 54$; 54 „ Wasser $= 54$ „

also zu erwartendes Volum der Mischung . . . 112 ccm,

welches in Wirklichkeit bei 15° nur beträgt . . 108 „

Mischt man bei 15° Alcohol . . . . 53.939 ccm

und Wasser . . . . . 49.886 „

so nimmt die Flüssigkeit bei 15° nicht den Raum von 103.775 ccm

ein, sondern nur von . . . . . 100.000 ccm

53.939 ccm Alcohol wägen 42.78 g

49.886 ccm Wasser „ 49.88 „

92.61 g

100 g dieses Weingeistes gehen also hervor aus der Mischung von . . 46.2 g = 58.8 ccm Alcohol

und . . 53.8 „ = 53.8 „ Wasser.

Auch für jede andere Temperatur zwischen 0° und 30° ist die Volumenabnahme am bedeutendsten, wenn 46.2 Gewichtsteile Alcohol mit 53.8 Gewichtsteilen Wasser gemischt werden.

Bei Weingeistproben mit zunehmendem Alcoholgehalte können demnach ihre specifischen Gewichte nicht in demselben

Verhältnisse fallen, wie der Procentgehalt steigt, werde derselbe in Gewicht oder in Raumteilen ausgedrückt; allerdings sind die Differenzen zwischen specifischem Gewichte und Gehalte bei allen Mischungen von Alcohol und Wasser, die nicht den Werten $C^2H^6O + 3OH^2$ entsprechen, geringer. — Wenn übrigens der Weingeist weniger als 23.87 Gewichtsprocente Alcohol enthält, so veranlasst jede Zumischung von Wasser eine Ausdehnung; eine Zusammenziehung tritt ein, sobald der Weingeist 56.89 oder mehr Gewichtsprocente Alcohol enthält.

Das Gesetz, welches die Zusammenziehung der Mischungen beherrscht, ist nicht erkannt; die zahlreichen Tabellen, in welchen man diese Beziehungen darstellt, sind aus besonderen Versuchen hervorgegangen und die Lehre von der Ermittelung des Alcoholgehaltes, die *Alcoholometrie*, hat sich angesichts der ungemeinen practischen und wissenschaftlichen Bedeutung aller einschlagenden Fragen zu einem eigenen Fache ausgebildet, das eine umfangreiche Literatur aufzuweisen hat.

Die Alcoholometrie geht vom specifischen Gewichte des wasserhaltigen Alcoholes aus und gibt den Gehalt in verschiedener Weise an. Entweder nämlich sagen die Tabellen aus: a) wie viele Raumteile Alcohol von bestimmter Temperatur aus 100 Raumteilen des betreffenden Weingeistes von der genannten Temperatur, dessen specifisches Gewicht ermittelt wurde, zu gewinnen wären. So das Alcoholometer von TRALLES, das sich auf die Temperatur von 15.55° C. (= 60° F.) bezieht, während dem GAY-LUSSAC'schen Centesimal-Alcoholometer die Temperatur von 15° zu Grunde liegt,

b) oder der Gehalt wird ausgedrückt in Gewichtsprocenten; so nach den RICHTER'schen Tabellen,

c) oder endlich wird auch das Gewicht des in einem bestimmten Volum Weingeist enthaltenen Alcoholes vorgeführt, eine Methode, welche dem Umstande Rechnung trägt, dass im Verkehr der Weingeist nur gemessen und nicht gewogen wird.

Zur Umrechnung der alcoholometrischen Angaben von

Volumprocenten in Gewichtsprocente und umgekehrt dienen folgende Formeln:

$$p = \frac{0.793 \times v}{s} \qquad \text{und} \qquad v = \frac{p \times s}{0.793}$$

p = Gewichtsteile Alcohol in 100 Gewichtsteilen des Weingeistes,

v = Volumteile Alcohol in 100 Volumteilen des Weingeistes,

s = specifisches Gewicht des fraglichen Weingeistes,

0.793 = specifisches Gewicht des wasserfreien Alcoholes.

Die Ermittelung des Alcoholgehaltes kann auch noch in anderer Weise erreicht werden:

1) indem man durch das *Ebullioscop* die Temperatur bestimmt, bei welcher der zu prüfende Weingeist in volles Sieden gerät. Der Siedepunct muss sich im Verlaufe der Destillation notwendig rasch ändern, so dass dieses Verfahren nicht genaue Angaben liefern kann,

2) indem man mit Hülfe des *Vaporimeters* die Dampfspannung weingeistiger Flüssigkeiten beim Siedepuncte des Wassers bestimmt. Nach den Seite 50 angeführten Zahlen über die Spannkraft der Alcoholdämpfe lassen sich von dieser Methode brauchbare Zahlen erwarten; sie erheischt aber grosse Sorgfalt und ein genau construirtes Instrument, dessen Prüfung nicht so ganz einfach ist.

Die Methoden 1 und 2 gewähren die Möglichkeit, den Alcoholgehalt von Wein, Bier und anderen Flüssigkeiten zu finden, deren specifisches Gewicht wegen der Anwesenheit anderer Stoffe neben Alcohol und Wasser in jener Hinsicht keinen Aufschluss geben kann. Die Methode 2 besonders ist anwendbar für Weine, deren Alcoholgehalt zwischen 8 und 20 pC zu schwanken pflegt.

3) Die grösste Sicherheit erzielt man durch directe Bestimmung, indem man den Alcohol weingeistiger Flüssigkeiten vollständig abdestillirt. Letzteres ist in den meisten Fällen zu erreichen, wenn die Flüssigkeit zuvor soweit mit Wasser verdünnt wird, dass sich davon ungefähr gleich viel ccm, z. B. 50 oder 100, abdestilliren lassen, als die in Unter-

suchung genommene Probe betrug. In dem Destillate ermittelt man durch Bestimmung seines specifischen Gewichtes den Alcoholgehalt.

Der *qualitative Nachweis des Alcoholes* kann auf die Bildung des Jodoforms (§ 192) gegründet werden, oder auf die Überführung des Alcoholes in Essigsäure und Aldehyd. Diese beiden Verbindungen gehen über, wenn man Weingeist mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure destillirt. Essigsäure lässt sich durch Nachweisung ihrer wesentlichen Eigenschaften (§ 195) erkennen; Aldehyd daran, dass das Destillat, mit ammoniakalischem Silbernitrat zusammengebracht, einen Silberspiegel erzeugt.

Prüfung. Flüchtige Begleiter des Alcoholes lassen sich oft durch den Geruch auffinden, der häufig deutlicher hervortritt, wenn man den Weingeist verdunsten lässt, oder auch, wenn er mit Wasser verdünnt wird. Um z. B. auf *Amylalcohol* zu prüfen, bringt man den Weingeist durch Wasserzusatz auf 50 Volumprocente Alcoholgehalt und schüttelt 100 ccm desselben mit 20 ccm reinen Chloroforms bei 15 °. Das letztere bemächtigt sich einer bestimmten Menge des Äthylalcoholes und des sämtlichen Amylalcoholes. Lässt man den ersteren freiwillig abdunsten, so bleibt von dem Amylalcohol genug übrig, um ihn nach § 202 in Baldriansäure überführen und erkennen zu können, sofern die geprüfte Flüssigkeit Amylalcohol enthielt.

Schichtet man Weingeist unter Vermeidung der Erwärmung auf Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.), so darf im Laufe einer Stunde an der Berührungsfläche keine erhebliche Färbung entstehen. 10 ccm Weingeist, gemischt mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 in 1000), müssen eine rote, im Dunkeln erst nach einer halben Stunde in gelb verblassende Flüssigkeit liefern.

Flüchtigkeit, Brennbarkeit, Farblosigkeit sind Eigenschaften des Alcoholes, welche durch Beimischung mancher anderer Stoffe bald beeinträchtigt werden. Gerbstoff, häufig aus Fässern in so geringer Menge in den Weingeist gelangend, dass er sich

nicht mehr ohne weiteres verrät, gibt sich doch nach Zusatz von Ammoniak oft noch durch bräunliche oder gelbliche Färbung zu erkennen.

Der Weingeist muss mit wenig leuchtender, nicht russender Flamme verbrennen.

Zu pharmaceutischen Zwecken wird der Alcohol am gewöhnlichsten in der Form gebraucht, wie ihn die Industrie in grösstem Masstabe liefert. Einem solchen Weingeiste von 0.880 bis 0.884 sp. Gew. bei 15° pflegt man vorzugsweise die Bezeichnung *Spiritus* beizulegen. Diese Ware enthält 86 bis 87 Gewichtsprocente, d. h. 90 bis 91 Volumprocente Alcohol und gelangt bei nahezu 80° zum vollen Sieden.

Über die Wassermengen, welche alcoholreichem Weingeiste von beliebigem Gehalte zugesetzt werden müssen, um denselben auf bestimmte Procente an Alcohol zu bringen, geben besondere alcoholometrische Tafeln Aufschluss. 7 Gewichtsteile des obigen „Spiritus", mit 3 Gewichtsteilen Wasser verdünnt, stellen den *Spiritus dilutus* von 0.892 bis 0.896 sp. Gew. dar, enthaltend 59.8 bis 61.5 Gewichtsprocente (67.5 bis 69.1 Volumprocente) Alcohol; der Siedepunct liegt etwas über 80°.

Geschichte. Gegorene Flüssigkeiten dienten schon in ältester Zeit, besonders auch in Indien, als Genussmittel und in diesem Lande wurden dieselben vermutlich zuerst der Destillation unterworfen. Die arabischen Chemiker kannten diese Operation mindestens seit dem IX. Jahrhundert; in Europa wurde Weingeist seit dem XIII. Jahrhundert zur Darstellung von Heilmitteln benutzt. Raimundus Lullus (XIII. Jahrh.), sowie Basilius Valentinus (XV. Jahrh.) lehrten den Weingeist durch Wasserentziehung vermittelst Pottasche concentriren und Paracelsus bediente sich desselben vielfach zu Heilzwecken.

1790 wurden zuerst, auf Veranlassung der englischen Steuerverwaltung, durch Gilpin alcoholometrische Tafeln entworfen.

Lowitz führte 1796 die vollständige Entwässerung des Alcohols vermittelst des Kaliumcarbonates durch; Richter

benutzte dazu im gleichen Jahre Chlorcalcium. LAVOISIER hatte 1787 als „Hauptbestandteile" des Alcohols Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff angegeben, THÉODORE DE SAUSSURE fand 1814, also vor der Einführung des jetzigen Verfahrens der Elementaranalyse (1823 bis 1830), für die Zusammensetzung des Alcoholes folgende Zahlen: C 52, H 13.7, O 34.3 in 100.

Schon RAIMUNDUS LULLUS hatte den concentrirten Weingeist gelegentlich als *Alcohol* bezeichnet; sonst hiess er damals Aqua ardens, Aqua vitae, auch wohl Quinta Essentia. Diese Ausdrücke wurden erst im XVI. Jahrhundert allgemeiner durch die Namen Spiritus und Alcohol verdrängt. BASILIUS VALENTINUS gebrauchte zuerst den Ausdruck Spiritus vini. Wie man dazu kam, die Bezeichnung Alcohol auf den Weingeist zu übertragen, ist nicht ersichtlich; dieselbe kam ursprünglich sehr bestimmt dem natürlichen Schwefelantimon oder Spiesglanze (§ 142; I, S. 552) zu.

§ 177. Amylalcohol. — Alcohol amylicus.

Vorkommen. Bildung. Isamylester der Angelicasäure und der Methylcrotonsäure (Tiglinsäure) kommen im ätherischen Öle der römischen Kamille, Anthemis nobilis, vor. Isamylalcohol entsteht bei der Gärung des aus Kartoffelstärkemehl bereiteten Zuckers, auch sonst bei der Weingeistfabrication aus anderen Rohstoffen.

Darstellung. Gegen Ende der Rectification des Weingeistes geht das trübe *„Fuselöl"* über, welchem man vermittelst Wasser oder gesättigter Kochsalzlösung den Äthylalcohol entzieht. Das an der Oberfläche schwimmende Fuselöl wird mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Der Hauptsache nach besteht dasselbe aus einem der acht nach der Theorie möglichen Pentylalcohole $C^5H^{12}O$ und zwar aus dem primären Isamylalcohole, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2.CH^2.OH$ ausdrücken lässt. Er ist ohne Wirkung

auf die Ebene des polarisirten Lichtes, während diese stark nach links gedreht wird von einem im Fuselöle in untergeordneter Menge vorkommenden, ebenfalls primären Alcohole, wahrscheinlich von der Formel $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2.OH$. Siedepunct 128°.

Zu practischen Zwecken wird die Trennung dieser beiden Alcohole nicht ausgeführt.

Zusammensetzung.				
		5 C	60	68.18
		12 H	12	13.64
		O	16	18.18
$C^5H^{11}(OH)$ oder $C^4H^9.CH^2.OH$			88	100.00
5	Vol. C	Dampf		4.145
12	„ H	„		0.882
1	„ O	„		1.106
2	Vol.	Dampf		6.088
1	„			3.041

Eigenschaften. Der Gärungsamylalcohol, optisch inactive Isamylalcohol, ist eine farblose Flüssigkeit von 0.814 sp. Gew. bei 15°, welche bei −134° erstarrt und bei +131.5° siedet. Sie riecht und schmeckt sehr eigentümlich, zum Husten reizend und wirkt giftig. An den übeln Wirkungen des Branntweins ist das „Fuselöl" wesentlich beteiligt. Der Amylalcohol bedarf ungefähr 50 Teile Wasser zur Lösung bei 13.5° und ist in wärmerem Wasser weniger löslich. Er nimmt seinerseits wenig Wasser auf, wenn er frei von Äthylalcohol ist.

Geschichte. Scheele nahm 1785 die Abscheidung von Fuselöl aus Roggenbranntwein wahr, Dumas stellte 1834 die Zusammensetzung des ersteren fest, Cahours erkannte 1839 dessen Alcoholnatur und benannte dasselbe Amylalcohol mit Bezug auf das Amylum der Getreidearten, welches besonders diesen Alcohol liefert.

§ 178. Essigsäureäthylester. — Aether aceticus.

Bildung. Nach § 175 S. 42 findet bei der Erwärmung von Alcohol mit starken Sauerstoffsäuren Wasserabspaltung statt; das Alkyl (Alcoholradical) tritt statt des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffes an den Säurerest und das Hauptproduct dieser Reaction ist ein *Ester* oder sogenannter *zusammengesetzter Äther*. Dieser Process verläuft jedoch nicht so ganz einfach; in geringerem Umfange vollziehen sich noch andere Reactionen und ein Teil der Säure und des Alcohols bleibt unverändert. Die Ester können auch noch dargestellt werden durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Metallsalze, z. B.:

(a) $3(C^nH^{2n+1}J) + PO^4Ag^3 = 3AgJ + PO^4(C^nH^{2n+1})^3$

Jod-alkyl. Silber-phosphat. Jod-silber. Trialkylphosphat (Phosphorsäure-Ester).

oder durch Einwirkung eines Monalkylesters (sog. Äthersäure des sauren Esters) auf ein Salz einer organischen Säure, z. B.:

(b) $SO^4H(C^2H^5) + C^2H^3O^2Na = SO^4HNa + C^2H^3(C^2H^5)O^2$.

Monäthylsulfat (Äthylschwefelsäure). Natriumacetat. Essigäthylester (Essigäther).

Geht die Esterbildung von mehrbasischen Sauerstoffsäuren aus, so entstehen vorzugsweise saure Ester, sogenannte *Äthersäuren*, worin 1 oder mehr At. H ersetzbar sind durch Metalle.

Die Schwefelsäure erzeugt die schon genannten beiden Äthylsulfate, von denen das saure als Äthylschwefelsäure bezeichnet wird. Die dreibasische Phosphorsäure PO^4H^3 liefert, allerdings nicht so leicht, ein neutrales, destillirbares Triäthylphosphat (Phosphorsäureäthylester) $PO^4(C^2H^5)^3$ nach Gleichung (a), zweitens ein saures Diäthylphosphat $PO^4H(C^2H^5)^2$ und endlich ein saures Monäthylphosphat $PO^4H^2(C^2H^5)$.

Die Ester, besonders diejenigen von saurem Character, werden schon durch heisses Wasser oder sogar bei längerem Zusammenstehen mit kaltem Wasser in freie Säure und Alcohol zerlegt, was durch den Einfluss von Alkalien in hohem Grade beschleunigt wird, z. B.:

(c) $C^2H^3(C^2H^5)O^2 + NaOH = C^2H^3O^2Na + C^2H^5(OH)$
Essigsäureester. Natriumacetat Äthylalcohol.

Einbasische Säuren können nur einen Ester eines gegebenen einsäuerigen Alkyls liefern; der Essigäther ist dieser einzig mögliche Äthylester der Essigsäure.

Darstellung. Diese gründet sich auf die Reaction (b), indem man die Bildung der Äthylschwefelsäure und die des Esters in einer einzigen Operation durchführt. Man mischt Weingeist und Schwefelsäure, giesst die erkaltete Flüssigkeit allmählich zu entwässertem, fein gepulvertem Natriumacetate (§ 63) und unterstützt schliesslich die Einwirkung durch Wasserbadwärme. Die Moleculargewichte: Essigsaures Natrium $C^2H^3O^2Na = 82$, $SO^4H^2 = 98$ oder vielmehr, des Wassergehaltes wegen, 107 und Weingeist = 54 (Alcohol = 46) sind in genügender Übereinstimmung mit den practischen Vorschriften, welche 6 Natriumacetat (10 krystallisirtes Salz), 7 Schwefelsäure, 4 Weingeist empfehlen.

Das Moleculargewicht des Essigäthers ist 88; man wird also bei gehöriger Abkühlung ungefähr das Gewicht des verbrauchten Acetates an Essigäther gewinnen, wenn man beinahe bis zur Trockne destillirt.

Die Schwefelsäure bildet Äthylschwefelsäure, setzt auch Essigsäure in Freiheit und unterstützt ihre Wirkung auf den Alcohol. Es ist in der That nicht nötig, essigsaures Natrium zu nehmen, sondern man kann auch Essigsäure mit Weingeist und Schwefelsäure destilliren und die Esterbildung anhaltend in ähnlicher Weise vor sich gehen lassen, wie bei der Darstellung des Äthers (§ 185). Man bringt z. B. 50 ccm Schwefelsäure (1.88 sp. Gew.) mit 50 ccm Weingeist von 0.806 auf 140° und lässt allmählich ein Gemenge von 1 Liter Weingeist und 1 Liter Essigsäure von 93 pC zufliessen, indem die Temperatur zwischen 130° und 135° gehalten wird. Anfangs geht Äthyläther über; Schwefeldioxyd mischt sich erst dann bei, wenn man 140—145° überschreitet, aber die vollständige Ätherification des Alcohols erfolgt nur schwierig. Noch langsamer geht dieselbe vor sich, wenn man die Schwefelsäure

fortlässt; Eisessig und absoluter Alcohol geben allerdings beim Erwärmen für sich Essigäther:

$$C^2H^4O^2 + C^2H^6O = OH^2 + C^2H^3(C^2H^5)O^2.$$

Aber die Schwefelsäure wirkt viel rascher, als die Essigsäure, so dass in der Praxis erstere immer zugesetzt wird. Die wirkliche Ausbeute bleibt dennoch um 8 bis 9 Procente hinter der berechneten zurück.

Der Essigäther ist aus den im vorigen Paragraphen angedeuteten Gründen nicht sofort rein; er enthält hauptsächlich geringe Mengen von Weingeist und Essigsäure, von denen er befreit wird, indem man jeweilen wiederholt 1 Vol. Wasser mit 5 Vol. des Esters schüttelt. Der Weingeist geht, allerdings von nicht unerheblichen Mengen des Esters begleitet, in das Waschwasser über; die Säure wird durch Magnesia beseitigt.

Zum Waschen dient eine umgestürzte Flasche mit doppelt durchbohrtem Korke, welcher zwei Röhren trägt; vermittelst der einen lässt man das Wasser ab, durch die andere tritt Luft ein.

Um dem Ester das Wasser zu entziehen, schüttelt man ihn mit gepulvertem, nicht alkalischem Chlorcalcium, giesst ihn ab und rectificirt ihn über frisch entwässertem Natriumacetate im Wasserbade, wobei man nicht bis auf den letzten Tropfen abdestillirt, da selbst der reinste Ester durch Zersetzung eines geringen Anteiles einen sauren Rückstand hinterlassen kann. — Mit grösseren Mengen entwässerten Chlorcalciums erstarrt der Essigäther zu einem Krystallbrei.

Kommt es auf die Herstellung eines vollkommen wasserfreien Esters an, so rectificirt man ihn bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur über (sehr wenig) blankes Natrium in eine sorgfältigst getrocknete Vorlage.

Zusammensetzung.			
	4 C	48	54.5
	8 H	8	9.1
	2 O	32	36.4
$C^2H^3O(O.C^2H^5)$		88	100.0

Eigenschaften. Der Essigsäureäthylester ist eine neutrale, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die noch nicht in feste Form gebracht worden ist. Sp. Gew. bei 0^0 = 0.928, bei 15^0 = 0.898, Siedepunct 77^0.

In betreff der Lösungsverhältnisse nähert sich der Essigäther sehr dem Äther. Bei 15^0 löst sich 1 ccm des ersteren in 9 ccm Wasser, während umgekehrt 24 ccm Essigester bei 15^0 nur 1 ccm Wasser klar aufzunehmen vermögen. In der Kälte ist das Wasser imstande, mehr Essigester aufzulösen, umgekehrt nimmt die Löslichkeit des Wassers im Ester mit sinkender Temperatur ab.

Bei 50^0 vermag der Essigester wasserfreies Chlornatrium aufzulösen und in der Kälte wenig beständige Krystallnadeln der Verbindung $(C^2H^3O.OC^2H^5)^2 + CaCl^2$ zu liefern.

Wie die Ester überhaupt, so ist auch der Essigäther geneigt, besonders in nicht gänzlich entwässertem Zustande in Säure und Alcohol zu zerfallen.

Mit Ammoniak erwärmt, liefern die Ester *Amide* und den ihnen entsprechenden Alcohol, z. B.:

$$\underset{\text{Essigäther.}}{C^2H^3(C^2H^5)O^2} + NH^3 = \underset{\text{Acetamid.}}{C^2H^3(NH^2)O} + \underset{\text{Äthylalcohol.}}{C^2H^5(OH)}.$$

Das Acetamid entsteht auch beim Erhitzen von Ammoniumacetat unter Wasseraustritt (§ 53; I, S. 201). Es bildet bei 78^0 schmelzende, in Wasser leicht, in Weingeist wenig lösliche Krystalle.

Wasserfreier Essigester nimmt über 10 pC Natrium auf, welches man in dünnen Scheiben einträgt, indem hauptsächlich acetylessigsaures Natrium (Natrium-Acetylessigäther) und Natriumäthylat entstehen. Das erstere bildet den Ausgangspunct zur Darstellung verschiedener, theoretisch interessanter Verbindungen.

Durch eine zu mässiger Rotglut erhitzte Röhre getrieben, zerfällt der Essigäther der Hauptsache nach in folgender Weise:

$$C^2H^3(C^2H^5)O^2 = \underset{\text{Äthylen.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C^2H^4O^2}.$$

In noch höherer Temperatur wird die Essigsäure in Wasser, Kohlendioxyd, Aceton und Methan zerlegt.

Prüfung. Die Praxis trägt dem Umstande Rechnung, dass die schwierig zu erreichende vollständige Beseitigung der letzten Spuren von Weingeist nicht notwendig ist und fordert daher von dem Präparate nur ein sp. Gew. von 0.900 bis 0.904. Mit Wasser geschüttelt, wie bei Äther (§ 185) angegeben, zeigt der Ester eine Abnahme von 1 Volum, also 10 pC, wodurch ein Alcoholgehalt von 4 pC angezeigt ist. War der Essigäther aber nicht entwässert, so wird er eine weit beträchtlichere Volumverminderung erleiden.

Wenn man Barytkrystalle, $Ba(OH)^2 + 8\,OH^2$, in 10 Teilen heissen Wassers klar gelöst, während einiger Stunden in starker, gut geschlossener Flasche auf 40° erwärmt, mit Essigäther stehen lässt, so wird er zerlegt:

$$2\,C^2H^3(C^2H^5)O^2 + Ba(OH)^2 = \underset{\text{Äthylalcohol.}}{2\,C^2H^6O} + \underset{\text{Baryumacetat.}}{(C^2H^3O^2)^2Ba}.$$

Hatte man vorher bestimmt, wieviel Zehntelnormalsalpetersäure erforderlich ist, um soviel Baryt zu neutralisiren, als in den Ester gegeben wurde, so lässt sich nach der Zersetzung messen, wieviel Barytwasser noch übrig geblieben. Dem verbrauchten, durch Essigsäure neutralisirten Baryt entspricht der Gehalt des Präparates an Ester.

Die vollständige Abwesenheit von Alcohol, welche man in der Praxis nicht verlangen darf, ist daran zu erkennen, dass ein Tropfen gesättigter Auflösung von rotem Kaliumchromat, mit ebensoviel verdünnter Schwefelsäure gemischt und mit dem Essigester geschüttelt, nicht (durch Bildung von Chromoxyd) grün wird.

Geschichte. Graf Lauragais destillirte 1759 aus Kupferacetat gewonnene starke Essigsäure mit Alcohol und erhielt so den Essigäther, was Scheele 1782 erst nach Zusatz von Schwefelsäure gelang. Pelletier bestätigte 1786, dass Essigsäure schon allein den Alcohol, obwohl weniger leicht, in Ester verwandelt.

§ 179. Salpetrigsäureäthylester.

Bildung. Die einbasische Salpetersäure, NO^3H, kann mit einem einsäuerigen Alcohol nur einen Ester bilden, also mit Äthylalcohol nur das Äthylnitrat $C^2H^5.O.NO^2$, und ebenso gibt die salpetrige Säure NO^2H nur das Äthylnitrit $C^2H^5.O.NO$. Wenn Säuren auf Alcohole wirken, so beschränkt sich die Reaction, wie schon (§ 178, S. 58) erwähnt, nicht auf einfache Ätherification oder Esterbildung. Die Alcohole sind leicht oxydationsfähig und die Salpetersäure ist sehr geneigt, Sauerstoff abzugeben; notwendig müssen also bei der Vermischung von Salpetersäure mit Alcohol je nach Umständen verschiedene Vorgänge stattfinden. Die einfachste Reaction:

$$C^2H^5(OH) + NO^3H = OH^2 + C^2H^5.O.NO^2$$

Salpetersäureäthylester.

lässt sich nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln durchführen und das Product derselben, der Salpeterester (Äthylnitrat), verpufft sehr leicht beim Erhitzen über den Siedepunct (85°).

Das Nitrit, Salpetrigsäureäthylester, kann direct erhalten werden, wenn man Dämpfe des Salpetrigsäureanhydrids zu abgekühltem Alcohole treten lässt:

$$N^2O^3 + 2(C^2H^5.OH) = OH^2 + 2C^2H^5.O.NO,$$

oder indem Schwefelsäure, Alcohol und Kaliumnitrit der Destillation unterworfen werden:

$$SO^4H^2 + C^2H^6O + NO^2K = OH^2 + SO^4HK + C^2H^5NO^2.$$

Kaliumnitrit. Äthylnitrit.

Dieser Ester ist in Wasser wenig löslich, von 0.947 sp. Gew. bei 0°; er siedet schon bei 17.5° und ist weniger haltbar als das Nitrat.

Wird Jodäthyl auf Silbernitrit gegossen, so entsteht neben wenig Salpetrigsäureäthylester unter sehr lebhafter Einwirkung eine ganz andere Verbindung, nämlich *Nitroäthan*:

$$C^2H^5J + NO^2Ag = AgJ + O^2N.C^2H^5$$

Jodäthyl. Silbernitrit. Jodsilber. Nitroäthan.

Nitroäthan ist isomer mit Salpetrigsäureäthylester, besitzt aber ein sp. Gew. von 1.058 bei 13° und siedet bei 112° ohne Zersetzung.

Wegen seiner grossen Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit eignet sich der Salpetrigsäureäthylester nicht zur Anwendung in reinem Zustande. Seine weingeistigen Auflösungen sind daher unter dem Namen Spiritus nitri dulcis, *Spiritus aetheris nitrosi*, in die arzneiliche Praxis eingeführt. Diese Präparate stellt man durch Destillation von überschüssigem Weingeiste mit Salpetersäure dar, wobei namentlich auch Aldehyd und Essigester in geringer Menge übergehen und Oxalsäure, Kohlensäure, Spuren von Cyanwasserstoff, nebst zahlreichen anderen Producten entstehen. Salpeterester bildet sich hierbei nicht, da die Salpetersäure zu salpetriger Säure und selbst zum Teil zu Stickoxyd NO reducirt wird.

Darstellung des Spiritus aetheris nitrosi. Eigenschaften. Bei der sehr manigfaltigen Art der Einwirkung der Salpetersäure auf den Alcohol, je nach ihrer Concentration, ihrem Mengenverhältnisse und der Leitung der Destillation, ist es erforderlich, die gegebenen Vorschriften genau einzuhalten. Pharmacopoea Germanica schreibt vor, 12 Teile Weingeist und 3 reine Salpetersäure von 1.185 sp. Gew. zu destilliren (am besten, nachdem die Mischung einen Tag gestanden) und 10 Teile übergehen zu lassen. Letztere werden durch Magnesia von Säure befreit, nach 24 Stunden abgegossen und aus dem Dampfbade rectificirt. So erhält man eine Flüssigkeit von 0.84 bis 0.850 sp. Gew., welche ihre schwach gelbliche Färbung und den angenehmen Geruch dem Äthylnitrit verdankt. Sie ist mit Wasser mischbar, weil der Ester schon in 50 Teilen Wasser und weit reichlicher in Weingeist löslich ist.

Die Darstellung des Spiritus aetheris nitrosi erfordert Vorsicht, indem die Einwirkung bei zu rascher Erwärmung sich bis zu gefährlichster Heftigkeit steigern kann. Concentrirte Salpetersäure, in der Kälte zu Weingeist gemischt, erhitzt sich nach kurzer Zeit sehr stark.

Die Einwirkung lässt sich mässigen, wenn man die Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure auf Kosten von Kupfer, Eisen oder Stärkemehl vor sich gehen lässt. Setzt man dem Gemenge auf 6 Teile Salpetersäure 1 Teil Metall

oder Stärkemehl zu, so bleibt um so mehr Alcohol zur Esterbildung übrig; das Destillat kann also nicht der obigen Vorschrift entsprechen, eignet sich aber sehr wohl zur Gewinnung des reinen Esters. Man lässt zu diesem Zwecke nur soviel übergehen, als Salpetersäure genommen wurde und entwässert dieses Destillat nach und nach, bei Winterkälte, vermittelst Chlorcalcium.

Dass Spiritus aetheris nitrosi unvermeidlich immer wieder sauer wird, selbst bei der Aufbewahrung in kleinern gefüllten Gläsern an kühler Stelle, liegt in der Natur der Sache. Dieses lässt sich einschränken, indem man den Spiritus mit einigen Krystallen von neutralem Kaliumtartrat aufbewahrt. Das Salz nimmt die Salpetersäure alsbald auf und die entsprechende Menge der dadurch verdrängten Weinsäure bleibt als saures Tartrat gebunden.

Überschichtet man Eisenchlorürlösung mit Spiritus aetheris nitrosi, so wird sehr bald soviel salpetrige Säure frei, als erforderlich ist, um an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten jene dunkelbraune Zone zu entwickeln, welche für Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxyd bezeichnend ist. Die Eisenchlorürlösung stellt man hierzu eigens dar, indem man Eisenchloridlösung mit blanken eisernen Nägeln digerirt. Die salpetrige Säure ist ferner mit Hülfe von Jod und Stärkemehl nachzuweisen. Wenn ein mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichener, dann getrockneter Papierstreifen mit Spiritus aetheris nitrosi befeuchtet wird, so scheidet sich Jod ab:

$$2\,NO^2H + KJ = OH^2 + NO^2K + NO + J.$$

salpetrige Säure. Stickoxyd.

Nachdem der Weingeist verdunstet ist, entsteht auf Zusatz von Wasser blaue Jodstärke auf dem Papier.

Die salpetrige Säure wird massanalytisch bestimmt, indem man sie in Ammoniak überführt. Dieses erreicht man durch Zersetzung des Spiritus aetheris nitrosi vermittelst Kaliumhydroxyd. Die Lösung wird hierauf mit Wasser verdünnt, von Alcohol befreit und mit verdünnter Schwefelsäure und Zink

(am besten in einer Platinschale) zusammengestellt. Aus dem durch den Wasserstoff gebildeten Ammoniumsulfate wird das Ammoniak mit Ätzkali frei gemacht und in eine Vorlage destillirt, welche eine abgemessene Menge Säure enthält. Die Reduction der salpetrigen Säure zu Ammoniak erfolgt auch durch Kochen mit Kalilauge und einem Gemenge von Zinkstaub und Eisenpulver.

Unter den in kleinen Mengen neben dem Ester im Spiritus aetheris nitrosi vorkommenden Substanzen lässt sich Aldehyd an der dunklen Färbung erkennen, welche das Präparat auf Zusatz von Ätznatron annimmt.

Geschichte. Basilius Valentinus scheint den Salpetrigsäureester wenigstens wahrgenommen zu haben und *Spiritus nitri dulcis* oder *dulcificatus* bezeichnete lange Zeit ein Präparat, das, durch Mischung von Salpetersäure und Weingeist gewonnen, Spuren des Esters enthalten mochte; aber Kunkel erhielt 1681 zuerst aus dieser Mischung eine aufschwimmende ätherische Flüssigkeit. Georg M. G. Henkel lehrte 1761 den Ester durch Destillation darstellen.

§ 180. Salpetrigsäureamylester. — Amylium nitrosum.

Wenn man nach § 185 dargestelltes Monäthylsulfat mit Kali sättigt und das Kaliumäthylsulfat (äthylschwefelsaures Kalium) mit Salpeter der Destillation unterwirft, so erhält man nicht Salpetersäureäthylester, sondern dessen Zersetzungsproducte. Bei gleicher Behandlung des Kaliumamylsulfates $SO^4K(C^5H^{11})$ tritt ebenfalls eine tiefere Zersetzung ein, so dass statt des Salpetersäureesters derjenige der salpetrigen Säure, $NO^2(C^5H^{11})$, erhalten wird.

Man kann den letzteren auch durch Einleiten von N^2O^3 in Amylalcohol darstellen. Zu diesem Zwecke erwärmt man in einem Glycerinbade eine Mischung von 1 Teil Salpetersäure (1.37 sp. Gew.) und 2 Teilen Amylalcohol, bis die Reaction einzutreten beginnt, worauf man nach und nach immer wieder von derselben Mischung eine angemessene Menge zufliessen

lässt. Mit dem Ester geht noch viel unveränderter Amylalcohol, begleitet von Salpetersäure-Amylester (Siedepunct 148°, sp. Gew. 0.998) über; beide lassen sich in einer auf nahezu 100° gehaltenen Vorlage grösstenteils verdichten und können wieder in Arbeit genommen werden. Die leichter flüchtigen Anteile leitet man in eine gekühlte Vorlage. Hier sammelt sich auch das nur wenig niedriger siedende Valeraldehyd $C^4H^9.CHO$. Man wäscht zunächst das Destillat mit einer Auflösung von 1 Teil Soda in 5 Teilen Wasser und entwässert es mit Chlorcalcium. Endlich rectificirt man im Wasserbade die Flüssigkeit über Kaliumnitrit, indem man den zwischen 97 und 99° übergehenden Teil auffängt.

Der Amylalcohol, den man zur Darstellung dieses Esters verwendet, wird wohl meist Isamylalcohol (§ 177, S. 57) sein, also den dieser Modification entsprechenden Ester liefern. Die letzten Spuren von Amylaldehyd sind demselben nicht leicht zu entziehen; sie verraten sich durch ein specifisches Gewicht des Präparates, welches sich demjenigen des Aldehyds (0.768) nähert. Anderseits wird auch Salpetersäure-Amylester nicht ganz fehlen, so dass gleichzeitige Beimischung dieser beiden Verbindungen das sp. Gew. in die Nähe desjenigen des reinen Salpetrigsäure-Esters bringen kann. Doch lässt sich der so viel höher siedende Salpetersäure-Ester bei der Rectification beseitigen. Man wird sich mit einem Präparate von 0.880 sp. Gew. in der Praxis schon begnügen müssen.

Zusammensetzung.			
	5 C	60	51.28
	11 H	11	9.40
	N	14	11.97
	2 O	32	27.35
$(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2.O.NO$		117	100.00

Eigenschaften. Der Salpetrigsäure-Isamylester ist gelblich, von 0.905 sp. Gew. bei 14.5°, siedet bei 99°, riecht aromatisch und wirkt beklemmend, Kopfweh erregend. Um der leicht eintretenden Zersetzung vorzubeugen, wird der Ester über einigen Krystallen von neutralem Kaliumtartrat aufbewahrt wie § 179, Seite 65 angegeben. In derselben Weise

wie bei Spiritus aetheris nitrosi (Seite 65) lässt sich auch hier die salpetrige Säure nachweisen und bestimmen. In Wasser ist der Ester kaum löslich.

Geschichte. 1844 zuerst von BALARD dargestellt.

§ 181. Fruchtäther.

Unter dem Namen *Fruchtäther* finden mehrere Ester Verwendung, deren angenehmer Geruch an Obst erinnert. So heisst der Essigsäureisamylester, $C^2H^3(C^5H^{11})O^2$, *Birnöl*; er siedet bei 140°. Mit demselben ist metamer (Seite 75) der Baldriansäureäthylester $C^5H^9(C^2H^5)O^2$, der bei 135° siedet. Beide Ester können in isomeren Modificationen auftreten. Als *Äpfeläther* bezeichnet man den Isovaleriansäureester des Isamylalcohols, *Ananasäther* ist Buttersäureäthylester, *Quittenäther:* Pelargonsäureäthylester. Diese und noch andere Ester werden fabrikmässig dargestellt und dienen, meist mit Alcohol oder Essigäther verdünnt, bei der Herstellung von Zuckerwerk und von Getränken. Manche derselben treten, neben Äthylalcohol und Amylalcohol bei der Gärung von zuckerhaltigem Material auf. Es ist nicht erwiesen, dass die Gerüche verschiedener Früchte wirklich von Estern herrühren, obwohl die Ähnlichkeit oft sehr auffallend ist.

§ 182. Äthylchlorid.

Bildung. Den Sauerstoffsäuren entsprechend, wirken auch die Wasserstoffsäuren auf die Alcohole ein und bilden die *Alkylhaloïde*, die Chlorwasserstoffsäure z. B. gibt:

$$\underset{\text{Alcohol.}}{C^nH^{2n+2}O} + ClH = OH^2 + \underset{\text{Alkylchlorid.}}{C^nH^{2n+1}Cl}.$$

Die Stelle des in der Säure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffes wird durch das Alcoholradical eingenommen; auf die Ethane C^nH^{2n+2} bezogen, erscheinen die Alkylhaloïde als Substitutionsproducte ersterer durch Austausch von H gegen Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Ebensowenig wie bei der Esterbildung beschränkt sich der Process hier auf die obige einfache Reaction; man kann sie weit vollständiger durchführen, wenn man ein Phosphorchlorid statt einer Wasserstoffsäure benutzt, z. B.

$$4(C^nH^{2n+2}O) + PCl^5 = HCl + PO^4H^3 + 4(C^nH^{2n+1}Cl.)$$

Alcohol. Phosphorpentachlorid. Phosphorsäure. Alkylhaloïd.

Die Alkylhaloïde riechen ätherartig und sind in Wasser wenig löslich; durch weingeistige Alkalien werden sie wie die Ester, doch schwieriger, in Alcohole zurückgeführt:

$$C^2H^5Cl + KOH = KCl + C^2H^5.OH.$$

Hierbei aber greift das Alkali zugleich tiefer ein und bildet unter Umständen viel mehr *Alkylēn* (§ 185) als Alcohol:

$$C^2H^5Cl + KOH = OH^2 + KCl + C^2H^4.$$

Äthylen.

Wirkt ein Alkylhaloïd statt des Esters in der Reaction (b) § 178 und 185, so entsteht der entsprechende Ester:

$$C^nH^{2n+1}Cl + C^2H^3O^2Na = NaCl + C^2H^3(C^nH^{2n+1})O^2.$$

Alkylchlorid. Essigsäureester.

Wenn Wasserstoff im Augenblicke der Entwickelung mit Alkylhaloïden zusammengebracht wird, so bilden sich die Ethane:

$$C^nH^{2n+1}Cl + HCl + Zn = ZnCl^2 + C^nH^{2n+2}.$$

Alkylchlorid. Salzsäure. Chlorzink.

Das Äthylchlorid (oder Chloräthyl) erhält man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in absoluten Alcohol; beim Verdünnen des Gemisches mit eiskaltem Wasser scheidet sich das Chlorid als aufschwimmende Schicht ab.

Die Bildung des Äthylchlorids geht auch sehr leicht von Statten, wenn man in 2 Teilen Weingeist von 92 Gewichtsprocenten 1 Teil wasserfreies Zinkchlorid löst, auf 75° erwärmt und trockenen Chlorwasserstoff einleitet; hierbei muss die Verdichtung des übergehenden Äthylchlorids durch Abkühlung auf 10° herbeigeführt werden.

Dasselbe besitzt bei 0° ein sp. Gew. von 0.921 und siedet schon bei 12.°5. Zum officinellen Gebrauche würde sich daher

nur eine weingeistige Auflösung des Äthylchlorids eignen. Statt derselben hat man früher unter dem Namen *Spiritus aetheris chlorati* ein Präparat benutzt, welches nur geringe Mengen Äthylchlorid enthalten kann. Nach einer im wesentlichen von SCHEELE (1782) herrührenden Vorschrift wird z. B. ein Gemisch von 6 Teilen Salzsäure (1.160 bis 1.170 sp. Gew.) und 24 Weingeist auf kleine Stücke Braunstein gegossen, so dass sie in der sehr geräumig zu wählenden Retorte nicht bedeckt werden. Unter guter Abkühlung lässt man 25 Teile überdestilliren, schüttelt letztere mit gelöschtem Kalk und rectificirt, so dass 21 Teile erhalten werden. Das Präparat muss farblos, nicht sauer, von 0.888 bis 0.842 sp. Gew. sein. Es vereinigt den ätherischen Geruch und aromatischen, süsslichen Geschmack des Äthylchlorids und seiner Chlorderivate mit den bezüglichen Eigenschaften des Weingeistes.

Der erste Angriff der Salzsäure auf den Alcohol kann wohl Äthylchlorid erzeugen, alsbald aber wird dieses sich durch Aufnahme von Chlor an Stelle von Wasserstoff weiter verändern und zugleich wird auch der Alcohol vom Chlor angegriffen: $C^2H^5OH + 2\,Cl = 2\,HCl + CH^3CHO$.
Alcohol. Aldehyd.

Im Aldehyd beginnt sofort Ersatz der Wasserstoffatome durch Chlor. Die geringsten Temperaturänderungen oder sonstige Unterschiede in der Durchführung der Destillation müssen, wie leicht ersichtlich, imstande sein, dem Processe bald diese, bald jene Richtung zu geben, so dass das Präparat keine unveränderliche Zusammensetzung bieten kann, selbst wenn genau nach Vorschrift gearbeitet wird.

Geschichte. Schon BASILIUS VALENTINUS behandelte Weingeist mit Salzsäure und erhielt ohne Zweifel Auflösungen von Äthylchlorid in Alcohol. ROUELLE stellte das erstere 1759 durch Destillation von Zinnchlorid mit Weingeist dar und schied es mit Wasser ab. WOULFE (1767) erhielt es durch Einleiten von Salzsäuregas in Weingeist.

Derartige Präparate waren als „*leichter Salzäther*“ bekannt. Die Vorschrift von WESTRUMB (1782), nämlich Destil-

lation von Weingeist, Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, lieferte den „*schweren Salzäther*“. In der That kommt mehreren Substitutionsproducten, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Alcohol entstehen, ein sp. Gew. von ungefähr 1.5 zu.

§ 183. Äthylenchlorid.

Äthylendichlorür. Elaylchlorid. Liquor hollandicus.

Bildung. Das *Äthylen* $CH^2=CH^2$ kann einfacher als nach § 182 oder 185 durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alcohol gewonnen werden, wenn man weit mehr von ersterer anwendet, als zur Ätherbildung erforderlich ist. Mischt man allmählich 6 Teile Schwefelsäure zu 1 Teil Weingeist und erwärmt die Flüssigkeit in einem geräumigen Kolben, so zerfällt das anfangs auftretende Monalkylsulfat (Weinschwefelsäure) in Säure und Äthylen:

$$SO^4H(C^2H^5) = SO^4H^2 + C^2H^4.$$

Wie bei der Darstellung des Äthers kann auch hier bei guter Leitung der Destillation und geregeltem weiterem Zuflusse von Weingeist und Säure die Entwickelung längere Zeit hindurch fortgehen. Immerhin zeigt schon die dunkle Färbung, welche der Kolbeninhalt annimmt, sowie das Auftreten von CO^2 und SO^2, dass noch andere Zersetzungen nebenher laufen.

Das Äthylen, auch *Elayl* oder *ölbildendes Gas* genannt, kann durch Druck und starke Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Es riecht nicht eben angenehm und wirkt schädlich auf den Organismus.

Die *Alkylene* entstehen, wie das Äthylen zeigt, aus den Alcoholen durch Wasserentziehung, welche auch durch Zinkchlorid oder sogar bei den nicht flüchtigen Alcoholen durch einfaches Erhitzen der letzteren erreicht werden kann. Unter sich bilden die Alkylene die homologe Reihe C^nH^{2n}, welche auch mit dem Namen der *Olefine* belegt wird.

Die Olefine vereinigen sich leicht mit Brom und mit Chlor zu schweren, mit Wasser nicht mischbaren „*öligen*“ Flüssigkeiten.

Darstellung des Äthylēnchlorides, Aethylēnum chloratum. Äthylēn und Chlor, beide getrocknet, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Sonnenlichte, unter Erwärmung.

Leitet man durch geschmolzenes Antimonchlorür $SbCl^3$ bei 80 bis 90° gleiche Volumina Äthylēn und Chlor, so destillirt Äthylēnchlorid über. Das Antimonchlorid nimmt nämlich leicht Cl^2 auf, überträgt es aber sofort an das Äthylen:

$$SbCl^5 + C^2H^4 = SbCl^3 + C^2H^4Cl^2,$$

so dass sich der Process sehr lange fortführen lässt; die Ausbeute bleibt aber immer sehr gering.

Das übergegangene Chlorid wird mit wenig Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von Kalk, gewaschen und rectificirt.

Zusammensetzung.		
	2 C	24
	4 H	4
	2 Cl	71
$CH^2Cl.CH^2Cl$		99

Eigenschaften. Das Äthylēnchlorid ist eine farblose, sehr bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit von 1.280 sp. Gew. bei 0° und 1.247 bei 18°, bei 85° siedend, mit grün gesäumter Flamme brennend. Mit Wasser mischt es sich nicht, wohl aber mit Äther und Alcohol. Es verändert Lackmuspapier nicht und wird beim Schütteln mit weingeistiger Silbernitratlösung nicht getrübt. Zur Nachweisung des Chlors im Äthylēnchlorid dient sein Verhalten beim Erwärmen mit weingeistigem Kali: $C^2H^4Cl^2 + KHO = OH^2 + KCl + CH^2CHCl$;
Choräthylēn.
das Choräthylēn (Vinylchlorid), erst bei — 18° flüssig, entweicht.

Prüfung. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure darf das Äthylēnchlorid selbst bei 80° nicht gefärbt werden; ein Gehalt an Chloroform hat Erhöhung des specifischen Gewichtes zur Folge und lässt sich durch die § 190 angegebenen Reactionen nachweisen.

Äthylēnchlorid erniedrigt umgekehrt das specifische Gewicht des Äthylēnchlorides.

Geschichte. Das Äthylēngas scheint schon 1669 von BECHER, bestimmter aber 1779 von INGENHOUSS, wahrgenommen worden zu sein. Seine Verbindung mit Chlor entdeckten 1795 DEIMAN, PAETS VAN TROOSTWIJK, BONDT und LAUWERENBURGH in Amsterdam, weshalb das Äthylēndichlorid den Namen Öl der holländischen Chemiker, Liquor hollandicus, erhielt. FOURCROY nannte demgemäs das Äthylēn Gaz oléfiant; dass letzteres nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, hatten die vier Holländer festgestellt. Seit 1849 wurde das Äthylēnchlorid durch englische Chirurgen als Anaestheticum in die Praxis eingeführt.

§ 184. Äthylidēnchlorid.

Äthylidēndichlorür. Dichloräthan. Vinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Darstellung. Im Äthylēn sind die Atomgruppen $CH^2 = CH^2$ anzunehmen; von einem procentisch gleich zusammengesetzten Körper, welcher der Formel $CH^3.CH$ entspräche, müssten offenbar andere Eigenschaften zu erwarten sein. Dieses nicht isolirte Radical ist mit dem Namen *Äthylidēn* belegt worden; seine Verbindungen unterscheiden sich thatsächlich von den entsprechenden Derivaten des Äthylēns.

Wenn man Aldehyddampf langsam zu stark abgekühltem Phosphorchlorid treten lässt und das Gemisch nach Beendigung der Einwirkung der Destillation unterwirft, so erhält man unter 90° hauptsächlich Äthylidēndichlorür:

$$CH^3.CHO + PCl^5 = POCl^3 + CH^3.CHCl^2.$$

Aldehyd. Phosphor- chlorid. Phosphor- oxychlorür. Äthylidēn- chlorid.

Die Krystalle des Phosphorchlorides schmelzen leicht und gelangen bei 148° zum Sieden, das Phosphoroxychlorür siedet bei 108°; das Äthylidēnchlorid kann daher leicht abdestillirt werden.

Auch aus Äthylchlorid entsteht durch gemässigte Einwirkung von Chlor dieselbe Verbindung in reichlicher Menge:

$$C^2H^5Cl + 2Cl = HCl + CH^3.CHCl^2.$$

Im Sonnenlichte oder bei grossem Überschusse von Chlor finden mit grösster Heftigkeit weitergehende Reactionen statt.

Das bei guter Abkühlung gesammelte Äthylidēnchlorid wird durch Waschen mit wenig Wasser unter Zusatz von Kalk entsäuert, mit Chlorcalcium von Wasser befreit und rectificirt. — Die Reindarstellung des Äthylidēnchlorides wird sehr erschwert durch das gleichzeitige Auftreten verwandter Chlorsubstitutionsproducte.

Zusammensetzung. Procentisch gleich dem Äthylēnchlorid.

Eigenschaften. Dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit von 1.174 sp. Gew. bei 17°; bei 60° siedend, mit Wasser nicht mischbar. Vom Chloroform unterscheidet sich das Äthylidēnchlorid dadurch, dass es schon im Dunkeln unter Salzsäurebildung Chlor aufnimmt; Chloroform wird nur im Sonnenlichte von Chlor angegriffen. Ferner ist das Chloroform an den in § 90 angegebenen Reactionen kenntlich. — Das Äthylēnchlorid weicht durch specifisches Gewicht und Siedepunct ab.

Geschichte. Bei weiterer Chlorirung des Äthylchlorides entstehen, wie oben angedeutet, neben dem Äthylidēnchlorid auch $CH^2Cl.CCl^3$, bei 102° siedend und $CHCl^2.CCl^3$, Pentachloräthan, bei 158° siedend. Gemenge aller drei Substanzen und wohl noch anderer waren seit 1850 als *Aether anaestheticus* im Gebrauch. Dieses Präparat zeigte 1.6 sp. Gew. und 110° bis 130° Siedepunct; es ist jetzt verdrängt durch Chloroform und das 1870 von LIEBREICH empfohlene Äthylidēnchlorid. Letzteres war 1857 von WÜRTZ, 1858 von GEUTHER zuerst dargestellt worden.

§ 185. Äther.

Die Bezeichnung *Äther* ist von der am frühesten bekannt gewordenen Verbindung dieser Art auf die ganze zahlreiche Classe hierher gehöriger Substanzen übertragen worden.

Wenn von zwei sich zusammenlegenden einwertigen Alcoholmolekeln eine Mol. Wasser abgezogen wird, so gelangt man zu der allgemeinen Formel der Äther:

$$\underset{\text{Alcohol.}}{C^n H^{2n+2} O} + \underset{\text{Alcohol.}}{C^n H^{2n+2} O} - OH^2 = \underset{\text{Äther.}}{(C^n H^{2n+1})^2 O}.$$

Sie lassen sich auch betrachten als Alcohole, welche den Wasserstoff des Hydroxyls gegen ein Alkyl ausgetauscht haben, gleichviel, ob das letztere identisch ist mit dem Alkyl des Alcohols oder nicht:

$$\underset{\text{Alcohol.}}{C^n H^{2n+1} OH} \qquad \underset{\text{Äther.}}{C^n H^{2n+1} . O . C^n H^{2n+1}}.$$

$$\underset{\text{Alcohol.}}{C^m H^{2m+1} OH} \qquad \underset{\text{Äther.}}{C^m H^{2m+1} . O . C^n H^{2n+1}}.$$

Wenn $m+n=p$, so ist ersichtlich, dass durch $C^p H^{2p+2} O$ ein Alcohol ausgedrückt ist, dessen procentische Zusammensetzung mit derjenigen des Äthers $C^{m+n} H^{2m+2n+2} O$ übereinkommt; die Zahl der Elemente ist die gleiche, sie sind im Äther wie im Alcohol zu einer Molekel verbunden, aber in abweichender Art zusammengelagert. Verbindungen, welche in diesem Verhältnisse zu einander stehen, werden als *metamere* bezeichnet, z. B. $\left.\begin{matrix} C^2 H^5 \\ C^2 H^5 \end{matrix}\right\} O$ Äthyläther und $C^3 H^7 . CH^2 OH$, Butylalcohol (§ 181).

Nicht nur chemisch sind die nach diesen beiden Formeln zusammengesetzten Flüssigkeiten verschieden, sondern auch physicalisch; die Siedepuncte der vier Butylalcohole liegen um 50 bis 80° höher als der Siedepunct des Äthyläthers.

Darstellung. Wie schon § 175 hervorgehoben, sind die Alcohole fähig, mit Säuren Verbindungen einzugehen, welche den Salzen vergleichbar sind. Äthylalcohol z. B., den man unter Vermeidung allzustarker Erhitzung allmählich mit concentrirter Schwefelsäure (1.88 sp. Gew.) mischt, liefert Weinschwefelsäure oder Äthylschwefelsäure, d. h. ein saures Sulfat des Alkyls $C^2 H^5$ (Äthyl):

$$C^2 H^6 O + SO^4 H^2 = OH^2 + \underset{\substack{\text{Monäthylsulfat} \\ \text{(Äthylschwefelsäure).}}}{SO^4 H (C^2 H^5)}.$$

Das entsprechende neutrale Sulfat, Diäthylsulfat, entsteht hierbei nicht, sondern nur bei directer Einwirkung von Anhydrid auf Äther: $(C^2H^5)^2O + SO^3 = SO^4(C^2H^5)^2$.

Die beiden diesen Sulfaten entsprechenden Classen von Alkylverbindungen heissen *Ester*; die eben angeführten Sulfate sind zu bezeichnen als saurer (primärer) Schwefelsäure-Äthylester und neutraler (secundärer) Schwefelsäure-Äthylester.

Die Ätherificirung ist begleitet von andern Reactionen. Im Falle der Schwefelsäure treten z. B. bei der Darstellung des Äthers neben SO^2 dunkelbraune kohlenstoffreiche Verbindungen auf; ferner entziehen sich geringe Anteile der Schwefelsäure wie des Alcohols unverändert der Zersetzung.

Die Schwefelsäure-Äthylester sind nicht destillirbar; werden sie mit Alcohol erwärmt, so löst sich von 130° an der hier in Frage stehende Äther reichlich ab, indem Schwefelsäure wiederhergestellt wird:

$$\underset{\text{Monäthylsulfat.}}{SO^4H(C^2H^5)} + C^2H^6O = SO^4H^2 + \underset{\text{Äthyläther.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

und ebenso verhält sich der neutrale Ester:

$$\underset{\text{Diäthylsulfat.}}{SO^4(C^2H^5)^2} + 2\,C^2H^6O = SO^4H^2 + \underset{\text{Äthyläther.}}{2\,C^4H^{10}O}.$$

Lässt man zu einem Gemische von Alcohol und Schwefelsäure, welches in dieser Reaction begriffen ist, neue Portionen Alcohol treten, so wird in einzelnen Regionen wieder saures Sulfat gebildet, dieses jedoch durch weitere Zufuhr von Alcohol immer wieder an anderen Stellen des Gemisches in Säure und Äther zerlegt.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist daher ihrem Endergebnisse nach als Wasserabspaltung zu bezeichnen:

$$2\,\underset{\text{Alcohol.}}{(C^nH^{2n+2}O)} + SO^4H^2 = \underset{\text{Äther.}}{(C^nH^{2n+1})^2O} + SO^4H^2 + OH^2.$$

Diese Wirkung beginnt zwar bei Äthylalcohol schon bei 115°, tritt jedoch erst in höherer Temperatur rasch und in bedeutendem Masse ein; das Wasser destillirt samt dem Äther

ab, soweit es nicht durch die Kraft der Schwefelsäure zurückgehalten wird. Demnach müsste die Säure ihre Rolle unbegrenzt lange fortspielen und eine geringe Menge derselben sehr grosse Mengen Alcohol zu ätherificiren vermögen. In Wirklichkeit ist jedoch diesem Processe nicht nur durch zunehmenden Wassergehalt der Schwefelsäure, wodurch sie ihre ätherificirende Kraft einbüsst, sondern auch durch die nebenher laufenden Vorgänge eine Grenze gezogen, so dass practisch auf 1 Teil SO^4H^2 nur 6 bis 7 Teile Weingeist genommen werden und das Gemisch nach allmählicher Zufuhr von mehr als 8 Teilen Alcohol keinen Äther mehr liefert, oder doch vorwiegend nur Weingeist übergehen lässt. Bei sehr grossartigem Betriebe, wie er nur in wenigen Fabriken vorkommt, geht allerdings die Leistung der Schwefelsäure viel weiter. Schliesslich entsteht bei fernerem Zusatze von Alcohol und Erwärmung wohl noch saures Sulfat, aber der Alcoholüberschuss ist ohne Wirkung auf dasselbe, es zerfällt jetzt in Kohlenwasserstoff (Alkylēn) und Schwefelsäure:

$SO^4H(C^nH^{2n+1})$ gibt nur noch C^nH^{2n} und SO^4H^2.
Monalkylsulfat. Alkylēn.

Im Falle des Äthylalcoholes entsteht hierbei neben CO^2, SO^2 und Wasser auch *Äthylēn* C^2H^4, der Repräsentant der *Alkylēne* (S. 69) von der Formel C^nH^{2n}, welche sich durch einen Mindergehalt von H^2 von den Ethanen (§ 172) unterscheiden.

Die Ätherbildung erfolgt auch durch Säuren, welche wenig flüchtig sind, wie z. B. durch Arsensäure, Borsäure, Phosphorsäure. Ferner sind auch einige Chlorverbindungen der Schwermetalle, sowie einzelne Sulfate imstande, mit Alcohol erhitzt, Äther zu liefern. Die ersteren bilden nämlich hierbei Alkylhaloïd, indem niedrigere Haloïdstufen der Metalle oder basische Verbindungen entstehen, oder, wie z. B. im Falle des Zinkchlorides (§ 116), einfach Wasser abgespalten wird:

$$2(C^2H^6O) + ZnCl^2 = ZnCl^2OH^2 + C^4H^{10}O.$$

Alkylhaloïde setzen sich mit Alcoholen, obwohl viel weniger leicht als die Ester, in Äther um:

$$C^nH^{2n+1}Cl + C^nH^{2n+2}O = HCl + (C^nH^{2n+1})^2O.$$

Die Sulfate, welche Äther liefern, zerfallen mit Alcohol in basisches Sulfat und Alkylsulfat; wenn auch nur sehr wenig des letzteren gebildet wird, so ist es immerhin nach dem obigen zur Ätherification befähigt.

Die *Fabrication* des *Äthyläthers* kann mit Vorteil nur auf die Wirkung der Schwefelsäure gegründet werden. Man unterwirft der Destillation aus bleiernen Blasen oder im kleinen aus gläsernen Retorten ein Gemisch von 5 Teilen reinsten Weingeistes (von mindestens 85 Gewichtsprocenten) mit 9 Teilen roher Schwefelsäure von 1.88 sp. Gew. Das im Sandbade sehr vorsichtig erwärmte Gemisch erhält, sobald Äther überzugehen beginnt, vermittelst eines in das Destillirgefäss mündenden Bleirohres den weiteren Alcoholzusatz, welchen man so regelt, dass die Flüssigkeit unter fortwährendem gleichmässigem Aufwallen Äther und Wasser entweichen lässt und bei 130° bis 145° auf ziemlich gleicher Höhe bleibt, bis der Process, ungefähr von 160° an, die schon angedeutete Grenze erreicht. Bevor man tiefere Zersetzungen eintreten lässt, setzt man schliesslich heisses Wasser zu, um den Alcohol wiederzugewinnen: $SO^4H(C^2H^5)+OH^2=SO^4H^2+C^2H^6O$.

Die Verdichtung des Äthers wird durch eine bleierne Kühlschlange erzielt und erheischt auch wegen der leichten Entzündlichkeit des Dampfes die grösste Sorgfalt. Das Destillat trennt sich bei richtiger Arbeit in eine wässerige, wenig Äther enthaltende und eine obere, leichtere Schicht, welche der mit Wasser gesättigte, auch weingeisthaltige Äther bildet. Ausserdem kommen Producte der neben dem Hauptvorgange sich vollziehenden Reactionen im Destillate vor. Schwefelige Säure wird zunächst durch Schütteln der abgehobenen Ätherschicht mit Kalkhydrat oder mit Braunstein gebunden und durch den letzteren Dithionat gebildet: $2SO^2+MnO^2=S^2O^6Mn$. Der vom Äther aufgenommene Weingeist kann durch wiederholtes Schütteln mit Wasser beseitigt werden, wobei aber nicht unerhebliche Mengen Äther mit in Lösung gehen. Besser wird der rohe, von Säure

befreite Äther im Wasserbade aus einer kupfernen Blase oder aus Glas rectificirt. Die Dämpfe treten zuerst in ein tubulirtes Gefäss, welches mit Wasser von 35° umgeben ist. Dieser „*Vorkühler*" steht durch ein Rohr in Verbindung mit einer darunter aufgestellten Flasche, worin sich der verdichtete Weingeist ansammelt, während man die Ätherdämpfe aus dem Vorkühler in andere Kühlgefässe führt, welche am sichersten durch Bleiröhren mit dem ersteren verbunden werden. Das letzte Kühlgefäss darf nicht geschlossen sein, da sonst die bedeutende Spannung der Ätherdämpfe leicht zu Unfällen Veranlassung geben könnte.

Das Moleculargewicht des Alcohols ist 46, oder bei Anwendung von Weingeist mindestens 50; 100 Teile sollten also 74 Teile Äther liefern; in Wirklichkeit pflegen gegen 60 Teile gewonnen zu werden, wie sich im Hinblicke auf die Nebenprocesse erwarten lässt.

Um den Äther von Weingeist zu befreien, wird er wiederholt mit $^1/_5$ Volum Wasser geschüttelt; so lange letzteres Weingeist aufnimmt, färbt es sich mit einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure grün. Nach dem Aufhören dieser Reduction der Chromsäure schüttelt man den Äther solange mit öfter zu erneuernden kleinen Mengen gepulverten Chlorcalciums, als dieses noch feucht wird, und schliesslich mit blankem Natrium. Zuletzt wird der Äther aus trockenen Gefässen rectificirt.

Zusammensetzung.

4 C	48	64.87	4 Vol. C	3.816
10 H	10	13.51	10 „ H	0.698
O	16	21.62	1 „ O	1.106
$(C^2H^5)^2O$	74	100.00	2 Vol. Ätherdampf	5.115
			1 „ „	2.557

Eigenschaften. Der reine Äther ist eine neutrale, äusserst bewegliche Flüssigkeit, von besonderem Geruche, bei -129^0 erstarrend; sp. Gew. bei $0^0 = 0.7359$, bei $4^0 = 0.73138$, bei $15^0 = 0.71888$.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA.

Der Äther verdampft bei jeder Temperatur sehr rasch unter starker Wärmeentziehung und siedet bei 34.9° unter 760 mm Luftdruck. Spannung des Dampfes bei

— 20°	=	67 mm
0°	=	173 „
30°	=	636 „
40°	=	909 „
100°	=	4950 „
120°	=	7702 „

Der Dampf ist sehr leicht entzündlich und ruft mit Luft gemengt bei der Entzündung gefährliche Explosionen hervor. Dergleichen entstehen um so leichter, als der Ätherdampf sich seiner beträchtlichen Schwere halber rasch auch in tiefere Räume verbreitet. — Zur Aufbewahrung grösserer Mengen Äther empfehlen sich Blechflaschen.

100 Teile Äther vermögen bei 10° bis 20° gleichmässig 2.7 Teile Wasser aufzulösen. 100 Teile Wasser hingegen nehmen bei 10° auf: 9.6 Teile Äther, bei 20° nur 7.5 und bei 30° bloss 6.4. — Glycerin nimmt weniger Äther auf als das Wasser. Mit Weingeist mischt sich der Äther in jedem Verhältnisse, überhaupt mit den flüssigen Ethanen, Alkylderivaten, namentlich mit Alcoholen, Äthern, Estern, Alkylhaloïden, auch mit den fetten Ölen. Feste Verbindungen der genannten Classen sind reichlich löslich in Äther, besonders auch die Fette, Paraffine und Wachs. Die meisten Harze, viele Alcaloïde, manche organische Säuren lösen sich gleichfalls. Die Zahl der in Äther löslichen anorganischen Salze ist jedoch geringer als die der in Alcohol löslichen.

Die *Aufbewahrung* und Handhabung des Äthers erfordert grösste Vorsicht. Schon der flüssige Äther dehnt sich stark aus und die Dämpfe entweichen leicht aus nicht genau schliessenden Gefässen oder zersprengen sie bei vollkommenem Schlusse, wenn die Temperatur sich dem Siedepuncte nähert. Reiner Äther nimmt nur äusserst langsam schwach saure Reaction an; in unreinem bildet sich Essigsäure. Bei Zutritt von Luft und Wasserdampf können auch Aldehyd und Wasser-

stoffsuperoxyd im Äther entstehen. Solcher Äther färbt sich mit festem Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd allmählich gelblich, mit Chromsäure-Anhydrid blau (siehe § 51) und gibt mit Jodkalium-Stärke blaue Jodstärke.

Wird die langsame Verbrennung des Ätherdampfes mit Hülfe einer glühenden Platinspirale durchgeführt, so entstehen hauptsächlich Kohlendioxyd, Wasser, Acetaldehyd und Hexaoxymethylenhyperoxyd $(CH^2O)^6O^8$, welches in rhombischen, bei 51° schmelzenden Prismen erhalten wird; ihre Auflösung scheidet Jod aus Jodkalium ab. Aus dem bei der Oxydation des Äthers auftretenden Acetaldehyd bilden sich weiter Essigsäure, Ameisensäure und Formaldehyd.

Prüfung. Der Äther darf nicht auf Lackmuspapier wirken und soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. *Wassergehalt* wird daran erkannt, dass geglühte Pottasche, trockenes Chlorcalcium oder Tannin, welche fein gepulvert in kleinen Mengen mit Äther geschüttelt werden, zusammenbacken; entwässertes Kupfersulfat muss darin weiss bleiben. Das specifische Gewicht des Äthers wird durch Gegenwart von Wasser, sowie durch *Alcoholgehalt* erhöht; letzterer vermehrt die Mischbarkeit jener beiden Flüssigkeiten sehr bedeutend.

Der Alcohol wird nachgewiesen, indem man den Äther mit etwas mehr Wasser schüttelt, als er zu lösen vermag, wobei der Alcohol in das Wasser übergeführt wird; noch besser dient Glycerin, welches Wasser und Alcohol zugleich aufnimmt. Den letzteren erkennt man, nachdem er aus dem Glycerin wieder abdestillirt ist, durch Zusatz einiger Tropfen wässeriger Lösung von Kaliumchromat und Schwefelsäure, wodurch in der Kälte nach kurzer Zeit Reduction zu grünem Chromoxyde eintritt; reiner Äther wirkt nicht so.

Ferner kann der Alcohol vermittelst der Jodoformprobe (§ 192) erkannt werden. Man schüttelt 20 ccm Äther kräftig mit 10 ccm Wasser und gibt zu dem letzteren 4 Tropfen Kalilauge von 1.088 sp. Gew. (10 pC KOH), sowie eine mit Jod gesättigte Jodkaliumlösung. Diese wird beigefügt, bis das

Wasser entschieden braun gefärbt ist, worauf man wieder Kali zusetzt, bis Entfärbung eintritt. Nach einigen Stunden wird man immer mindestens Spuren von Jodoform finden, aber bei nur einigermassen erheblichen Mengen von Alcohol treten in kürzester Zeit zahlreiche Krystalle des ersteren auf.

Wenn man 15 ccm Äther bei 25° mit 15 ccm Wasser schüttelt, so erhält man infolge einer leichten Zusammenziehung nur 29.8 ccm; die Ätherschicht misst 15 ccm, die wässerige Schicht 14.8 ccm. Enthält der Äther Weingeist, so wird dieser eine Vermehrung der unteren Schicht herbeiführen. Durch eine derartige, mit Hülfe einer graduirten Röhre rasch ausführbare Prüfung können jedoch vergleichbare Resultate nur dann erhalten werden, wenn man dieselbe unter genau gleichen Bedingungen anstellt. Glycerin eignet sich dazu noch besser als Wasser.

Wasserfreier Äther mischt sich in einem sehr sorgfältig getrockneten Glase klar in jedem Verhältnisse mit reinem Schwefelkohlenstoff; eine geringe Menge Wasser, die im Äther enthalten ist, bewirkt starke Trübung des Gemisches. Wasserhaltiger, nicht wasserfreier Äther löst Rosanilin-Acetat mit roter Farbe auf; dieser Farbstoff zieht aber so leicht Feuchtigkeit an, dass fast immer eine leichte Färbung eintritt, wenn man den Versuch nicht mit grösster Sorgfalt anstellt.

Eine frisch bereitete Auflösung von Jodkalium in 19 Teilen Wasser darf beim Schütteln mit dem zehnfachen Volum Äther diesem keine Farbe mitteilen (vergl. § 92, I., S. 344).

Geschichte. Raimundus Lullus im XIII. und Basilius Valentinus im XV. Jahrhundert destillirten schon Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist, doch ohne den Äther bestimmt wahrzunehmen. Dieses geschah erst um das Jahr 1540 durch Valerius Cordus, welcher gleiche Teile Weingeist („Vini ardentis acerrimi") und Vitriolöl destillirte und die obere Schicht des Destillates als „Oleum vitrioli dulce" abhob. Er stellte sich vor, hierdurch den flüchtigen Bestandteil, „Sulphur", des Oleum Vitrioli austerum von dem „Alumen"

getrennt zu haben. „Ex austero quomodo dulce fiat", betitelte er seine Vorschrift und erblickte in der Dünnflüssigkeit, Flüchtigkeit und öligen Beschaffenheit des so erhaltenen „Sulphur" den Grund der Verschiedenheit desselben von dem gewöhnlichen Schwefel. CORDUS verordnete das Präparat tropfenweise in Wein oder in Zuckerzeltchen; seine Entdeckung blieb jedoch unbeachtet und selbst die Einführung des Ätherweingeistes durch HOFFMANN, des *Liquor anodynus Hoffmanni* (1706), brachte den Äther selbst zunächst nicht wieder in Erinnerung. Er wurde 1729 abermals entdeckt durch den deutschen Chemiker AUGUST SIGMUND FROBENIUS in London, der die Darstellung des Präparates geheim hielt und daraus ein Geschäft machte. Er nannte es Spiritus *aethereus*, da der Ausdruck Äther für leichtflüchtige Stoffe schon damals geläufig war. Die von FROBENIUS befolgte Methode der Bereitung des Äthers wurde erst 1741 nach seinem Tode veröffentlicht, war aber inzwischen schon 1731 von STAHL in Berlin, 1732 von POTT ebendaselbst und gleichzeitig auch von HOFFMANN aufgefunden worden.

Der Vorstellung entsprechend, dass der Äther Schwefel enthalte, hiess er *Schwefeläther*, *Schwefelnaphtha*, *Vitriolnaphtha*; VALENTIN ROSE bewies 1800, dass er schwefelfrei ist.

BOULLAY zeigte 1807, dass der Äther sich auch vermittelst Phosphorsäure erhalten lasse und dass sehr wenig Säure zur Ätherification hinreiche.

LOWITZ stellte 1796 vermittelst Chlorcalcium wasserfreien Äther dar. SERTÜRNER erkannte 1816 schon, dass die Weinschwefelsäure nur halb soviel Basis zu sättigen vermag, als die in ihre Zusammensetzung eingehende Schwefelsäure. Die heutigen Ansichten über Ätherbildung wurden seit 1851 hauptsächlich durch WILLIAMSON in London begründet.

PEREIRA machte zuerst auf die anästhetischen Wirkungen des Äthers aufmerksam; ihre chirurgische Verwertung ging 1845 von JACKSON und MORTON in Boston aus.

Das Wort Äther stammt aus der persischen Sprache.

§ 186. Paraldehyd.

Bildung. Bei der Oxydation des Äthylalcohols und anderer Derivate des Äthans, bei der trockenen Destillation des Zuckers, bei der Zersetzung von Milchsäuresalzen und bei manchen anderen Reactionen entsteht Acetaldehyd, CH^3CHO, eine mit Wasser mischbare, bei $20^{0}.8$ siedende Flüssigkeit von 0.8009 sp. Gew. bei 0^{0}. Die Berührung mit SO^2, HCl oder $ZnCl^2$ genügt, um die Umwandlung des Aldehyds in Paraldehyd herbeizuführen.

Darstellung. Man destillirt 2 Teile Weingeist (0.880 sp. Gew.) mit 3 Teilen rotem Kaliumchromat, 4 Teilen Schwefelsäure (1.840) und 7 Teilen Wasser unter sehr guter Abkühlung. Das Destillat wird rectificirt, indem man die bei den niedrigsten Temperaturen übergehenden Anteile auffängt, das Aldehyd mit Chlorcalcium entwässert und nochmals rectificirt. Weit zweckmässiger bedient man sich jedoch zur Darstellung grösserer Mengen von Aldehyd des „Vorlaufes" der Spiritusfabriken.

Bringt man das auf 0^{0} abgekühlte Aldehyd mit geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure oder der anderen schon genannten Substanzen zusammen, so geht dasselbe grösstenteils in festes Paraldehyd über, von welchem das unveränderte Aldehyd abgegossen wird, worauf man das erstere presst und destillirt.

Zusammensetzung.

6 C	72	54.55	6 Vol.	C	4.9752
12 H	12	9.09	12 „	H	0.8810
3 O	48	36.36	3 „	O	3.3169
$(CH^3CHO)^3$	132	100.00	2 Vol.		9.1231
			1 „		4.5615

Eigenschaften. Das Paraldehyd ist bei 15^{0} eine Flüssigkeit von einigermassen ätherartigem Geruche und sehr anhaltend brennendem, nicht scharfem Geschmacke; sp. Gew. = 0.998, Siedepunct $123^{0}.5$. Bei der Destillation geht das Paraldehyd zum Teil wieder in gewöhnliches Aldehyd über, vollständig, wenn man ein wenig Schwefelsäure zusetzt. Die Dampfdichte

des Paraldehyds beweist, dass es durch Zusammenlagerung von 3 Molecülen Aldehyd entsteht, welche aber leicht wieder auseinander fallen.

Bei $+10^0$ krystallisirt das Paraldehyd und verflüssigt sich wieder bei $10.^0 5$. Flüssiges Paraldehyd mischt sich klar mit Alcohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, flüssigem Paraffin und Benzol. Mit dem zehnfachen Gewichte Wasser gibt das Paraldehyd eine klare Mischung, welche sich in gelinder Wärme milchig trübt, beim Erkalten jedoch wieder klärt. Das Paraldehyd seinerseits vermag nur wenig Wasser aufzunehmen.

Mit Salpetersäure von 1.20 sp. Gew. mischt sich das Paraldehyd ohne Veränderung. In 1 ccm Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) lösen sich einige wenige Tropfen Paraldehyd zunächst ohne weiteres auf, bald aber färbt sich die Flüssigkeit mehr und mehr braun. Breitet man einen Tropfen Paraldehyd aus und lässt Schwefelsäure darauf fliessen, so tritt eine grünlich gelbe Färbung auf, welche durch braun in schwarz übergeht; nur sehr wenig erheblichere Mengen beider Flüssigkeiten, die man zusammengiesst, führen eine heftige Reaction unter Verkohlung herbei.

Festes Ätznatron wirkt nicht auf Paraldehyd, welches man damit anhaltend schüttelt. Silbernitratlösung kann mit Paraldehyd mit oder ohne Zusatz von Ammoniak einige Zeit im Wasserbade erwärmt werden, ohne dass Silber ausgeschieden wird; dieses tritt erst sehr allmählich ein.

Wenn man Aldehyd mit einem Körnchen Natriumnitroprussid ($Fe C^5 N^5 NO . Na^2$) und Kalkwasser schüttelt, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich kirschrot; nimmt man Ammoniak statt des Kalkwassers und tröpfelt Essigsäure zu, so wird das Gemenge violettrot. Das Paraldehyd zeigt diese Reactionen nicht; es ist demnach weit weniger verbindungsfähig als das Aldehyd.

Prüfung. Dem Paraldehyd geht die Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, keineswegs ab; es bildet, wenn auch nur sehr langsam, Essigsäure und rötet gewöhnlich Lackmus. Die saure

Reaction darf aber nur so wenig entwickelt sein, dass sie aufgehoben werden muss, wenn man zu 1 ccm Paraldehyd 1 ccm Weingeist und 1 Tropfen Normalnatronlösung setzt. Ungehinderter Zutritt von Luft und Licht beschleunigen jedoch die Säuerung des Paraldehydes.

Die mit diesem oder dem gewöhnlichen Aldehyde homologen höheren Aldehyde, z. B. Valeraldehyd $C^4H^9.CHO$ sind in Wasser weit weniger löslich. Wenn man Paraldehyd mit 10 Teilen Wasser verdünnt, so würden sich solche Aldehyde in Tropfen abscheiden. — Methylaldehyd (Formaldehyd) H.CHO ist dagegen im Paraldehyde nicht zu erwarten.

Geschichte. Als SCHEELE 1774 und 1782 Weingeist mit Schwefelsäure über Branntwein destillirte, fiel ihm der Geruch des Productes, welches Aldehyd enthalten haben musste, auf. DABIT in Bordeaux erklärte 1800 dasselbe für Äther, indem der Weingeist Wasserstoff verliere. Dieses wurde im gleichen Jahre noch bestimmter von FOURCROY und VAUQUELIN betont; sie erklärten, der Alcohol gebe dabei keinen Kohlenstoff ab.

Erst 1821 wurden wieder neue Beobachtungen über das Aldehyd von DÖBEREINER in Jena, sowie von GAY-LUSSAC in Paris angestellt. Der erstere erkannte dasselbe für eine besondere, von ihm als Sauerstoffäther bezeichnete Verbindung und stellte 1832 einige der auffallenden Eigenschaften des Aldehydes fest.

Die genaue Untersuchung und die Analyse desselben führte LIEBIG 1835 aus und benannte es mit Bezug auf seine Bildung *Alcohol dehydrogenatum*.

Manche der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Aldehyde vermögen in feste Modificationen überzugehen, was schon LIEBIG an dem gewöhnlichen Aldehyd beobachtete. In seinem Laboratorium unterschied FEHLING 1838 bereits ein schmelzbares Aldehyd als Elaldehyd (1855 von GERHARDT Paraldehyd benannt) von dem ohne Schmelzung bei 115° sublimirbaren *Metaldehyd*. Beide Verbindungen wurden namentlich 1869 von GEUTHER und CARTMELL, sowie 1870 von KEKULÉ und

LINCKE genauer untersucht. Letztere Chemiker schrieben dem Paraldehyd die Formel $O\begin{matrix}\diagup CH(CH^3)O\diagdown \\ \diagdown CH(CH^3)O\diagup\end{matrix}CH.CH^3$ zu.

Die einschläfernde Wirkung des Paraldehydes ist 1882 bis 1884 zuerst von CERVELLO (in Strassburg, später in Palermo) untersucht worden.

§ 187. Chloralhydrat.

Bildung. Wie nach § 189, Gleichung a und b, Aldehyd und Chloral durch Einwirkung von Chlorkalk auf Alcohol, entstehen, so ist dieses auch der Fall, wenn statt des Chlorkalks Chlorgas angewendet wird:

$$C^2H^6O + 2Cl = 2HCl + \underset{\text{Aldehyd.}}{C^2H^4O}.$$

Gleichzeitig tritt aber auch Acetal auf:

$$2(C^2H^6O) + C^2H^4O = OH^2 + \underset{\text{Acetal.}}{CH^3CH(OC^2H^5)^2}$$

Ferner findet in dem Acetal Ersatz des Wasserstoffes durch Chlor und Bildung von Äthylchlorid und Chloralalcoholat statt:

$$\underset{\text{Trichloracetal}}{CCl^3CH\begin{matrix}\diagup OC^2H^5\\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}} + HCl = \underset{\text{Äthylchlorid.}}{C^2H^5Cl} + \underset{\text{Chloralalcoholat.}}{CCl^3CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OC^2H^5\end{matrix}}$$

Bringt man das feste Chloralalcoholat mit Schwefelsäure in Berührung, so wird Chloral frei:

$$CCl^3CH(OH.OC^2H^5) + SO^4H^2 = OH^2 + \underset{\text{Äthylsulfat.}}{SO^4H(C^2H^5)} + CCl^3CHO$$

Der Vorgang bleibt aber keineswegs auf diese Reactionen beschränkt (und durch directe Einwirkung von Chlor auf Aldehyd wird nicht einmal ohne weiteres Chloral erhalten), sondern es bilden sich auch noch andere Chlorsubstitutionsproducte, z. B.:

Äthylenchlorid $C^2H^4Cl^2$ (§ 183, S. 71)
Äthylidenchlorid $C^2H^4Cl^2$ (§ 184, S. 73)
Trichloressigsäure $C^2HCl^3O^2$ (§ 187, S. 91)
Tetrachlormethan CCl^4.

Auch wenn Chlor auf Kohlehydrate einwirkt, tritt Chloral auf. Über Kalk rectificirt, ist das Chloral eine bei 99° siedende Flüssigkeit von 1.502 sp. Gew. bei 18°, welche unter — 75° erstarrt. Reines Chloral bleibt zwischen 76° und 99° flüssig; es besitzt einen durchdringenden Geruch und seine Dämpfe greifen die Augen sehr stark an. Mit der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, erstarrt das rohe Chloral nach einigen Tagen zu *Metachloral*, einer porzellanartigen Masse, die in Wasser, Weingeist und Äther unlöslich ist, aber die chemischen Eigenschaften des Chlorals unverändert behält. Bei der Destillation für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure geht das Metachloral in Chloral zurück, doch wird dieses ohne äussere Veranlassung allmählich wieder fest.

Mischt man das Chloral mit wenigen Procenten Wasser, so entsteht eine Lösung, aus welcher sich bald Metachloral abscheidet. 12 Teile Wasser, welche man aber auf einmal zu 100 Teilen Chloral gibt, vereinigen sich damit unter Erwärmung zu Krystallen von Chloralhydrat. Man krystallisirt dieselben am besten aus Benzol („Steinkohlenbenzin") um.

Darstellung. Trockenes Chlorgas wird ununterbrochen, aber langsam, während einiger Wochen, in Weingeist von mindestens 94 Gewichtsprocenten geleitet, zuletzt unter Erwärmung auf 60°, bis die Salzsäureentwickelung nachlässt.

Das mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure vermischte Rohproduct wird alsdann durch Erwärmen in kupfernen, verbleiten und mit Rückflusskühler versehenen Blasen von Chlor und Salzsäure befreit; zwischen 95 und 100° destillirt das Chloral ab, worauf man es rectificirt, in Glasgefässen auffängt und in das Hydrat überführt.

Wird das Moleculargewicht des Weingeistes = 48 gesetzt, so würden daraus 165.5 Chloralhydrat hervorgehen können, wenn keine Nebenproducte entständen. Bei der Fabrication im grossen wird kaum soviel Chloralhydrat gewonnen, als man Alcohol verbraucht.

Zusammensetzung.	2 C	24.0		
	O	16.0	147.5	89.18
	H	1.0		
	3 Cl	106.5		
	OH^2		18.0	10.87
$CCl^3COH+OH^2$ oder $CCl^3CH(OH)^2$			165.5	100.00

Eigenschaften. Die Krystalle des Chloralhydrates, von nahezu 1.9 sp. Gew. bei 15°, gehören dem monoklinen System an und sind ausgezeichnet spaltbar. Sie schmelzen unter Verbreitung eines stechenden Geruches bei 57° zu einer Flüssigkeit von 1.575 sp. Gew., welche bei 46° wieder erstarrt. Die Krystalle zerfallen bei 78° in Chloral und Wasser; ersteres liefert, besonders noch in Gesellschaft von Wasser, nicht brennbare Dämpfe. Bei 0° löst 1 Teil Wasser 2, bei 15° ungefähr 4 Teile Chloralhydrat unter Erkältung zu einer anfangs neutralen Flüssigkeit von eigentümlichem scharfem Geschmacke, welcher bei Verdünnung verschwindet, sobald der Gehalt der Auflösung auf etwa $^1/_{300}$ sinkt. Concentrirte wässerige Chlorallösung vermag verschiedene Farbstoffe, wie auch Stärkemehl, aufzulösen, für welche es sonst an Lösungsmitteln fehlt.

Die Krystalle des Chloralhydrates werden auch aufgenommen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen, Alcoholen und Ätherarten, von ätherischen und fetten Ölen. Von Schwefelkohlenstoff bedarf das Chloralhydrat bei 17° ungefähr 45 Teile zur Lösung, bei 45° nur 4 Teile und im zugeschmolzenen Rohre löst sich dasselbe schon in weniger als dem gleichen Gewichte Schwefelkohlenstoff klar auf, sobald man auf ungefähr 50° erwärmt. Diese Flüssigkeiten enthalten demnach weit mehr Wasser, als der Schwefelkohlenstoff (§ 166, S. 4) aufzunehmen vermag.

Es scheint keine Flüssigkeit zu geben, in welcher Chloralhydrat unlöslich wäre.

Wenn man 1 Mol. Campher (10 Teile) und 1 Mol. Chloralhydrat (11 Teile) zusammengibt, so vereinigen sich diese beiden festen Körper unter Temperaturerniedrigung zu einer

Flüssigkeit, welche selbst bei -20^0 nicht erstarrt. Auch Phenol und Thymol verhalten sich ähnlich zu Chloralhydrat.

Die § 189 erwähnte Zersetzung des Chlorals durch Alkalien, auch durch Ammoniak, geht genau nach jenem Schema vor sich:

$$(CCl^3CHO + OH^2) + NaOH = OH^2 + CHO^2Na + CHCl^3$$

Chloralhydrat = 165.5 Chloroform = 119.5

$165.5 : 119.5 = 100 : 72.2$; d. h. 100 Chloralhydrat liefern 72.2 Chloroform, welche Menge, in Grammen ausgedrückt, bei 15^0 einem Volum von 48.1 ccm entspricht, da das sp. Gew. des Chloroforms $= 1.50$.

Schüttelt oder reibt man Chloralhydrat mit Ätzkalk und Thymol zu ungefähr gleichen Teilen zusammen, so nimmt das Gemenge in kurzem schön rote Farbe an; diese Reaction beruht auch auf der Bildung von Chloroform (siehe dieses, § 189).

Das Chloralhydrat wird auch zersetzt, wenn man es mit dem sechsfachen Gewichte Glycerin auf ungefähr 200^0 erhitzt; neben Chloroform geht bei 82^0 siedender, senfölartig riechender Ameisensäureallylester $CH(C^3H^5)O^2$ über. (Vergl. § 194.)

Eine Lösung von 3 Teilen Chloralhydrat in 1 Wasser gibt bei der Sättigung mit Schwefelwasserstoff nach einer Stunde infolge nachstehender Reaction farblose Krystalle von mercaptanähnlichem Geruche:

$$2(CCl^3CHO + OH^2) + SH^2 = 2OH^2 + (CCl^3.CHOH)^2S.$$

Chloralhydrat.

Letztere lösen sich in Alcohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, werden aber durch Wasser zerlegt.

Wird Schwefelammonium jener Chloralhydratlösung zugesetzt, so entstehen rote oder rotbraune, amorphe Niederschläge unter Ausscheidung von Schwefel.

Nach dem Genusse von Chloralhydrat tritt im Harne die krystallisirbare *Urochloralsäure* (vermutlich $C^7H^{12}Cl^2O^6$) auf.

Bringt man eine concentrirte Auflösung von Chloralhydrat mit Silbernitrat zusammen, so tritt schon im Dunkeln, aber nur sehr langsam, Reduction des Silbers ein; durch Gegenwart von

Ammoniak wird sie rasch hervorgerufen. Beim Schütteln einer Auflösung von 3 Chloralhydrat in 1 Wasser mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit findet Vereinigung beider Verbindungen statt.

In diesen und in noch anderen Beziehungen verhält sich das Chloral wie ein Aldehyd; in $CH^3.CHO$ hat Austausch von H^3 gegen Cl^3 ohne völlige Änderung der Aldehydnatur stattgefunden. Sowie das Aldehyd durch Oxydation in $CH^3\,CO\,OH$, Essigsäure, übergeht, so liefert das Chloralhydrat *Trichloressigsäure*, $C\,Cl^3\,CO\,OH$, wenn man es mit rauchender Salpetersäure oder Kaliumpermanganat behandelt; die Krystalle der Trichloressigsäure schmelzen bei 55° und sieden bei 195°.

Trichloressigsaures Kalium bildet sich auch bei vorsichtiger Erwärmung von Chloralhydrat (165 Teilen) mit Kaliumchlorat (37.4 Teilen). Zunächst entsteht wohl der Hauptsache nach Trichloressigsäure:

$$3\,C\,Cl^3\,CH\,(OH)^2 + Cl\,O^3\,K = 3\,OH^2 + K\,Cl + 3\,C\,Cl^3\,CO\,OH.$$

Die letztere wirkt auf das Chlorkalium und bildet zum Teil saures Trichloracetat, welches bei stärkerer Erhitzung in Kohlendioxyd, Chloroform und neutrales Salz übergeht:

$$(C\,Cl^3\,CO\,OK + C\,Cl^3\,CO\,OH) = CO^2 + CH\,Cl^3 + C\,Cl^3\,CO\,OK$$

saures Trichloracetat.

Die Umwandlung des Chlorals in *Aldehyd* gelingt leicht, wenn man dessen concentrirte Auflösung in Berührung mit Zink auf 50° bringt und allmählich verdünnte Salzsäure zugiesst. Das bei 21° siedende Aldehyd erstarrt in der sehr stark abzukühlenden Vorlage teilweise zu einer festen, polymeren Modification.

Gepulvertes Zink oder Eisen greift das Chloralhydrat unter Bildung von Formiat und Chloroform an; das letztere wird aber durch den gleichzeitig entwickelten Wasserstoff reducirt.

Prüfung. Die Krystalle des Chloralhydrates müssen trocken und neutral sein; ihre wässerige Lösung zeigt leicht saure Reaction, was nicht der Fall sein darf, wenn man zur Auflösung 10 Teile Weingeist von 0.894 sp. Gew. anwendet. Die Flüssig-

keit muss auch auf Zusatz von Silbernitrat klar bleiben. In der Wärme verflüchtigt sich das Chloralhydrat ohne Rückstand; es darf von erwärmter, concentrirter Schwefelsäure nicht gefärbt werden. Diese entzieht ihm Wasser und verwandelt es in festes Chloral (Metachloral).

Die schärfste Prüfung gründet sich auf die Seite 90 angeführte Zerlegung mit Ätznatron. 1 Mol. Chloralhydrat = 165.5 verlangt 1 Mol. Natriumhydroxyd, NaOH = 40, d. h. 1000 ccm Normalnatronlösung. Man wägt zu diesem Zwecke z. B. 6.620 g Chloralhydrat ab, löst es in gleichviel Wasser und lässt bei gelinder Erwärmung 44 ccm Normalnatron zufliessen. Da zur Zerlegung nur 40 ccm erforderlich sind, so muss die Flüssigkeit jetzt alkalisch reagiren, aber durch 4 ccm Normalsalzsäure wieder neutral werden, sofern man mit reinem Chloralhydrat zu thun hatte. Ist zur Neutralisirung mehr Salzsäure erforderlich, so war notwendig entsprechend weniger Chloral vorhanden. Nennt man a die Zahl der zugesetzten ccm Natron, b die der Normalsalzsäure, x das wirklich vorhandene Chloralhydrat, so ist $x = (a-b)\ 0.1655$.

Das in dieser Art erhaltene Chloroform setzt sich sehr bald klar ab; nimmt man die Zersetzung in einer graduirten Glasröhre vor, so kann es scharf gemessen werden. 10 g Chloralhydrat geben 4.8 ccm Chloroform, so dass dessen Volum genaue Auskunft über die geprüfte Ware gibt.

Vermittelst dieses Versuches würde man auch über die Gegenwart von *Chloralalcoholat* (Seite 87) Aufschluss erhalten.

Das Moleculargewicht des Alcoholates ist 193.5. — 193.5 g Chloralalcoholat erfordern zur Zersetzung dieselbe Menge Natronlauge, nämlich 1000 ccm, welche zur Zerlegung von 165.5 g Chloralhydrat notwendig ist. 10 g Chloralhydrat werden also zersetzt durch 60.4 ccm Normalnatronlauge, aber 10 g Chloralalcoholat schon durch 51.7 ccm Normalnatronlauge. Da die Zersetzung in beiden Fällen unabhängig vom Hydroxyl (Krystallwasser) und vom Alcohol verläuft, so gibt 1 Mol. Chloralalcoholat, in Gramm ausgedrückt, auch nicht mehr und nicht weniger als 119.5 g Chloroform, nämlich 1 Mol.;

100 g des Alcoholates liefern also nur 61.8 g = 41.2 ccm Chloroform.

Das Alcoholat ist zerfliesslich und in Wasser weniger löslich, so dass es zunächst, mit gleichviel Wasser zusammengebracht, nur ölige Tropfen bildet, die sich erst bei weiterem Wasserzusatze klar auflösen, wie es bei dem Hydrate sofort geschieht. Das Alcoholat schmilzt schon bei 50°, beginnt jedoch erst bei 115° zu sieden; seine Dämpfe sind, im Gegensatze zum Hydrate, entzündlich.

In concentrirten Auflösungen des Chloralhydrates kann durch Zusatz von Alcohol das Alcoholat entstehen, welches sich ausscheidet, wenn z. B. gleichzeitig Salze vorhanden sind, die sich sowohl in Wasser als in Alcohol sehr reichlich aufzulösen vermögen, wie etwa Jodkalium. Diese Möglichkeiten sind demnach in der Receptur zu berücksichtigen.

Geschichte. Chloral und Chloralhydrat wurden 1832 von LIEBIG entdeckt. Er übersah die geringe Menge Wasserstoff, die ersteres enthält; DUMAS ermittelte 1834 dessen wirkliche Zusammensetzung. BUCHHEIM entdeckte 1861 die schlaferregende Wirkung des Chlorals, welche LIEBREICH 1869 zu medicinischer Anwendung empfahl, indem er sich von der Vorstellung leiten liess, dass dieselbe auf Chloroform beruhe, welches bei der Auflösung des Chlorals in dem (alkalisch reagirenden) Blute auftrete. Diese Erklärung hat sich jedoch als unzutreffend erwiesen.

§ 188. Bromalhydrat.

Bromal und *Bromalhydrat* zeigen sich vollkommen dem Chloral und Chloralhydrate entsprechend. Bromal entsteht leicht durch directe Einwirkung von Brom auf Aldehyd und geht zwischen 160 und 180° über. Durch Ätzlauge wird es in Formiat und Bromoform zersetzt.

Das Bromalhydrat schmilzt bei 53°.5, ist weniger löslich in Schwefelkohlenstoff als das Chloralhydrat und schmeckt nicht minder scharf als dieses.

Jodal ist nicht bekannt.

§ 189. Chloroform.

Trichlormethan. Formyltrichlorid.

Bildung. Das Chloroform ist eines der Producte der Einwirkung des Chlors auf Methan und manche seiner Derivate, aber auch die entsprechenden Äthanverbindungen und noch sehr viele andere organische Körper vermögen unter verschiedensten Umständen Chloroform zu liefern.

Wie das freie Chlor wirkt auch der Chlorkalk z. B. auf Äthylalcohol, nicht auf Methylalcohol. Wird Äthylalcohol mit Chlorkalk destillirt, so treten nach einander hauptsächlich folgende Reactionen ein:

(a) Aldehydbildung:

$$\underset{\text{Äthylalcohol.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Chlorkalk.}}{CaOCl^2} = OH^2 + CaCl^2 + \underset{\text{Aldehyd.}}{C^2H^4O}$$

(b) Chloralbildung:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{2\,C^2H^4O} + 6\,CaOCl^2 = 3\,CaCl^2 + 3\,Ca(OH)^2 + \underset{\text{Chloral.}}{2\,CCl^3CHO}$$

(c) Chloroformbildung:

$$\underset{\text{Chloral.}}{2\,CCl^3CHO} + Ca(OH)^2 = \underset{\text{Calciumformiat.}}{(HCO^2)^2Ca} + \underset{\text{Chloroform.}}{2\,CHCl^3}$$

Nebenbei wird auch wohl das Formiat bei Überschuss von Chlorkalk zerlegt:

(d) $(HCO^2)^2Ca + 2\,CaOCl^2 = OH^2 + 2\,CaCl^2 + CO^3Ca + CO^2.$

Methylalcohol liefert unter den oben erwähnten Umständen kein Chloroform.

Darstellung. Das nach Seite 88 gewonnene Chloral kann durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in kurzer Zeit in feste Form, Metachloral, übergeführt und nach dem Zerreiben durch Erwärmen mit Natronlauge zersetzt werden:

$$CCl^3CHO + NaOH = \underset{\text{Formiat.}}{HCO^2Na} + CHCl^3.$$

In grösstem Masstabe jedoch erhält man das Chloroform durch Destillation von reinem Weingeist, der mindestens 90 Volumprocente Alcohol (sp. Gew. 0.833 bei 15°) enthalten muss, mit Chlorkalk von 35 pC Chlorgehalt. Man mischt

z. B. in einem Cylinder 450 kg Chlorkalk vermittelst eines Rührwerkes und 1555 Liter Wasser, lässt aus dem Druckfasse 445 Liter Weingeist von 90 Volumprocenten zufliessen, erwärmt den Brei durch Dampf auf 45° und stellt nunmehr den Dampf ab. Die Erwärmung schreitet von selbst weiter und bei 75° beginnt das Chloroform überzugehen. Wenn die Temperatur sinkt, so hilft man wieder nach, bis alles Chloroform abdestillirt ist, was sich erkennen lässt, indem man den übergehenden Tropfen Wasser zusetzt. Solange noch Chloroform vorhanden ist, bewirkt das Wasser eine Trübung. Wenn diese ausbleibt, so wird die Vorlage gewechselt und der unzersetzt gebliebene Alcohol abdestillirt. Das Chloroform rectificirt man aus einer Kupferblase. Würde der Alcohol vollständig in Chloroform verwandelt, so müsste man nahezu 130 Gewichtsteile des letzteren aus 100 Teilen C^2H^6O erhalten; die Ausbeute übersteigt im Fabrikbetriebe nicht 90 Teile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Alcohols, welcher in dem verarbeiteten Weingeiste vorhanden gewesen war.

Bei richtiger Leitung der Destillation geht alles Chloroform ohne Feuerung über und die Temperatur hält sich bei 70° bis 73°. In höherer Temperatur verläuft die Einwirkung unter Aufbrausen sehr stürmisch und gibt leicht andere Producte, darunter möglicherweise auch den leicht explosiven Äthylester der unterchlorigen Säure, $ClO(C^2H^5)$, welcher bei der Einwirkung des trockenen Chlorkalkes auf absoluten Alcohol entsteht.

Zusammensetzung.

C	12	10.0	1 Vol. C	0.829
H	1	0.8	1 „ H	0.069
3 Cl	106.5	89.2	3 „ Cl	7.350
$CHCl^3$	119.5	100.0	2 Vol. Chloroformdampf	8.248
			1 „ „	4.124

Eigenschaften. Chloroform ist eine farblose, eigentümlich riechende und süss schmeckende Flüssigkeit von 1.525 sp. Gew. bei 0°, 1.502 bei 15°, bei 62° siedend. In sehr niedriger Temperatur kann es zum Erstarren gebracht werden und

schmilzt bei — 70° wieder. Ein brennender Span, den man in Chloroformdämpfe einführt, erlischt; mit Chloroform verdünnter Weingeist brennt mit russender Flamme und gibt HCl aus.

Das Chloroform löst sich in ungefähr 110 Teilen Wasser zu einer süss schmeckenden Flüssigkeit, welche zu innerlicher Verwendung der Verdünnung bedarf; sehr gering ist die Löslichkeit des Wassers in Chloroform. In der Nähe von 0° ist letzteres imstande, sich mit Wasser zu einem krystallisirten Hydrate zu verbinden. — Versetzt man die Chloroformlösung mit alkalischem Kupfertartrate (§ 239), so scheidet sich in der Kälte nach einem Tage rotes Kupferoxydul ab, was in der Wärme sehr bald erfolgt. Lässt man das wässerige Chloroform einige Monate stehen, so büsst es Geruch und Geschmack ein.

Mit den meisten flüssigen Alcoholen und ihren Derivaten mischt sich das Chloroform in jedem Verhältnisse; es löst die verschiedensten, in Alcohol oder in Äther leicht löslichen Körper meist noch reichlicher als diese beiden Flüssigkeiten. Mit fetten Ölen ist das Chloroform in allen Verhältnissen mischbar, ebenso auch wohl mit allen ätherischen Ölen, sowie mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen und mit Schwefelkohlenstoff.

Erwärmt man das Chloroform mit alkalischem Kupfertartrate, so bildet sich eine Spur Natriumformiat:

$$CH\,Cl^3 + 4\,Na\,OH = 2\,OH^2 + 3\,Na\,Cl + HCO^2\,Na.$$

Das letztere veranlasst dann die Abscheidung von rotem Cuprooxyd (Kupferoxydul):

$$HCO^2\,Na + 2\,Cu\,O + Na\,OH = OH^2 + CO^3\,Na^2 + \underset{\text{Cuprooxyd.}}{Cu^2\,O}.$$

Ameisensäuresalz entsteht auch aus Chloroform, wenn es einen Tag lang mit Ammoniak auf 200° erhitzt wird:

$$2\,CH\,Cl^3 + 7\,NH^3 + 3\,OH^2 = CO + 6\,NH^4\,Cl + HCOO\,NH^4.$$

Sogar Wasser allein, mit Chloroform auf 225° erhitzt, veranlasst die Bildung von Ameisensäure:

$$2\,CH\,Cl^3 + 3\,OH^2 = CO + 6\,H\,Cl + HCO\,OH.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengeschüttelt, zeigt das alsbald wieder klar aufschwimmende Chloroform weder

Erhitzung noch Färbung; setzt man einige Tropfen Kaliumbichromat-Lösung bei, so findet keine Bildung von grünem Chromoxyd statt. Die zu diesen Versuchen erforderlichen Gläser müssen vorher mit erwärmter Schwefelsäure gereinigt werden.

Kalium und Natrium greifen selbst bei 60° das Chloroform nicht an; wird es mit wässerigem oder weingeistigem Ammoniak in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt, so entsteht sehr bald Salmiak.

Bei der Darstellung des Chloroforms mischen sich diesem, wenn nicht die richtige Temperatur eingehalten wird, andere Chlorsubstitutionsproducte bei, welche zur Zersetzung geneigt sind; ein in dieser Weise verunreinigtes Chloroform nimmt daher besonders im Sonnenlichte und bei Zutritt von Feuchtigkeit leicht Chlorgeruch oder den nicht unähnlichen Geruch des Phosgengases, $COCl^2$, und saure Reaction an. Reines Chloroform scheint unter solchen Umständen, obwohl sehr viel langsamer, doch auch allmählich ähnlichen Zersetzungen zu unterliegen; für sich im geschlossenen Rohre wochenlang auf 100° erhitzt, verändert es sich nicht.

Durch das zerstreute Licht wird alcoholhaltiges Chloroform nicht verändert.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Chloroform durch einen geringen Zusatz von Alcohol haltbarer wird, so dass jetzt ein Chloroform mit $^1/_2$ bis $^3/_4$ pC Alcohol in der Praxis eingebürgert ist. Das sp. Gew. des Präparates

beträgt bei	$^1/_4$	pC	Alcohol	1.4977	bei 15°
„	$^1/_2$	„	„	1.4939	„ „
„	1	„	„	1.4854	„ „
„	2	„	„	1.4705	„ „

Auch der Siedepunct fällt bei 2 pC Alcoholgehalt um 1 bis 2 Grade.

Sättigt man Chloroform, welches mit wenig Wasser überschichtet ist, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, so bilden

sich grosse, bei 10 bis 15° wieder zerfallende Krystalle, eine Verbindung von Chloroform mit Schwefelwasserstoff und Wasser. Bromoform liefert keine solche.

§ 190.

Prüfung. Die erwähnte geringe Menge Alcohol reicht hin, um beim Schütteln des Chloroforms mit wenig Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure die Grünfärbung infolge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd hervorzurufen.

Das mit gleich viel Weingeist verdünnte Chloroform darf Lackmus nicht verändern und soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Bei tagelangem Verweilen auf concentrirter Schwefelsäure unter gelegentlichem sanftem Umschwenken des Probeglases darf das Chloroform auch der obersten Säureschicht keine Färbung mitteilen. Ist dieses in geringem Grade der Fall, das Chloroform aber sonst richtig beschaffen, so kann es von den Verunreinigungen, welche die Färbung veranlassen, befreit werden, indem man es wiederholt mit reiner, concentrirter Schwefelsäure schüttelt und wieder rectificirt.

Versetzt man 3 Teile Weingeist (0.88 sp. Gew.) mit einigen Tropfen Silbernitratlösung (17 g im Liter), so darf die klare Flüssigkeit keine Veränderung erkennen lassen, wenn man sie mit 1 Teil Chloroform mischt.

Durch noch nicht genauer gekannte Verbindungen, welche sich bisweilen im Chloroform finden (oder darin bilden können?), wird Jod aus Jodkalium ausgeschieden und vom Chloroform mit schön violetter Farbe (§ 3, I., S. 16) aufgenommen. Diese Reaction darf nicht eintreten, wenn man Jodkaliumlösung (1 in 20) mit Chloroform schüttelt. In einer Lösung, welche neben Jodzink Amylum enthält, darf sich beim Schütteln mit Chloroform keine Jodstärke ausscheiden. Eine geeignete derartige Lösung erhält man durch Kochen von Amylum (2 Teilen) und Chlorzink (10 Teilen), mit Wasser (50 Teilen); nach Zusatz von Jodzink (1 Teil) verdünnt man auf 500 ccm. Diese Prüfungen sind um so wichtiger, als gerade diejenigen Sub-

stanzen, welche Jod auszuscheiden vermögen, gefährliche Wirkungen bei der Chloroformirung äussern.

Zur *Nachweisung* des Chloroforms können folgende Reactionen dienen:

a) Bildung von *Cyankalium*, wenn Chloroform mit Ammoniak und festem Ätzkali geschüttelt oder besser während einiger Stunden im zugeschmolzenen, geräumigen Rohre im Wasserbade erwärmt wird:

$$CH\,Cl^3 + NH^3 + 4\,KHO = 4\,OH^2 + 3\,K\,Cl + KCN.$$

Man giesst die Flüssigkeit ab, fügt ein wenig Eisenvitriol nebst einer Spur Eisenchlorid zu und übersättigt mit Salzsäure, worauf sich nach kurzem Stehen in gelinder Wärme Flocken von Berlinerblau ausscheiden. Oder man kann auch die cyankaliumhaltige Flüssigkeit mit Schwefelammonium zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit wenig Wasser aufnehmen, mit Salzsäure schwach übersättigen und filtriren. In der ablaufenden Flüssigkeit ist Schwefelcyanwasserstoffsäure enthalten, welche mit einem Tropfen Eisenchloridlösung blutrote Farbe annimmt (§ 166, S. 6 und 7; S. 24).

b) Die Bildung von *Schwefelcyanammonium* findet statt, wenn man Chloroform nur kurze Zeit in zugeschmolzenem Rohre oder in einem fest verschlossenen Glase mit weingeistigem Schwefelammonium erhitzt. Die Flüssigkeit wird eingedampft und wie in (a) geprüft.

c) Wenn Chloroform mit Natron und einem Alkylaminsalze (§ 170, S. 23) behandelt wird, so entsteht statt des Kaliumcyanids das entsprechende Alkylisocyanid (Isonitril). Wenn man z. B. der wässerigen Chloroformlösung weingeistiges Ätzkali oder Ätznatron und Phenylamin (Anilin) oder dessen Sulfat zusetzt, so entsteht bei 15°, rascher bei gelindem Erwärmen Isocyanphenyl (Phenylcarbylamin oder Phenylisocyanid):

$$CH\,Cl^3 + 3\,Na\,OH + NH^2\,C^6H^5 = 3\,OH^2 + 3\,Na\,Cl + NC\,(C^6H^5)$$

Anilin. Phenylisocyanid.

Das letztere ist an seinem durchdringenden, aromatischen und betäubenden Geruche kenntlich; es ist eine blaugrün schillernde, bei 167° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit von

bitterem Geschmacke, im Schlunde das Gefühl des Erstickens hervorrufend. Durch Alkalien wird das Phenylisocyanid nicht angegriffen, durch Säuren in Anilinsalz und Ameisensäure übergeführt.

d) Mit alcoholischer Alkalilösung erwärmt (vergl. oben, Seite 96) setzt sich das Chloroform in folgender Weise um:

$$CH\,Cl^3 + 4\,NaOH = 2\,OH^2 + 3\,NaCl + HC\,O^2\,Na.$$

Chloroform. Natriumformiat.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Alcohols, unter Zusatz von Wasser, erkennt man in der neutralisirten, kalten Flüssigkeit das *Chlornatrium* vermittelst Silbernitrat; wird das Filtrat erwärmt, so tritt Reduction des Silbers auf Kosten des *Formiates* ein.

Einfacher lässt sich das Chlor des Chloroforms nachweisen, indem man letzteres mit Natriumamalgam und Wasser zusammenschüttelt. Das Amalgam erhält man gefahrlos, wenn man 50 Teilen Quecksilber unter Paraffinum liquidum 1 Teil Natrium zusetzt und schwach erwärmt.

e) Durch Wasserstoff ist das Chloroform in Dichlormethan (Methylenchlorid), eine dem Äthylenchlorid ähnlich riechende, bei 40° siedende Flüssigkeit zu verwandeln, wobei auch *Salzsäure* entsteht, welche in der wässerigen Schicht zu erkennen ist, wenn man Chloroform mit Zink und verdünnter Schwefelsäure stehen lässt: $CH\,Cl^3 + 2\,H = CH^2\,Cl^2 + H\,Cl$

Dichlormethan.

f) Man löst 5 Centigr. Naphtol in 2 ccm Natronlauge von 1.16 sp. Gew. in einer Porzellanschale auf, welche man im Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft ist. Nimmt man die Schale weg und lässt sogleich einen Tropfen Chloroform unter Umschwenken in die Lösung fallen, so zeigt diese alsbald eine schön blaue Farbe, welche in der Wärme verschwindet, aber durch erneuten Zusatz von Chloroform wieder hervorgerufen werden kann. — Naphtol, $C^{10}H^7(OH)$, ist das Hydroxylderivat (Phenol) des Naphtalins $C^{10}H^8$; die angegebene Reaction gelingt mit jeder der beiden Modificationen des Naphtols (vergl. § 262).

g) Tropft man Chloroform auf ein Gemenge von gleich viel Ätzkalk und Thymol (§ 257) und schüttelt, so nimmt das Gemisch schön rote Farbe an. Diese tritt noch weit kräftiger auf, wenn man ein mit möglichst wenig absolutem Alcohol nur eben schwach befeuchtetes Stück Ätznatron mit gepulvertem Thymol schüttelt und hierauf Chloroform dazu tröpfelt.

h) Wenn man bei 50° in 6 Teilen Wasser 2 Teile Phenol und 4 Teile festes Natron auflöst und nach und nach unter Schütteln 3 Teile Chloroform zusetzt, so entstehen unter bedeutender Erwärmung, welche gemässigt werden muss, hauptsächlich die beiden (isomeren) Aldehyde der Salicylsäure und der Paraoxybenzoësäure:

$$C^6H^5ONa + 3NaOH + CHCl^3 = 2OH^2 + 3NaCl + C^7H^5O^2Na$$

Phenolnatrium. — Salicylaldehydnatrium.

$$C^6H^5ONa + 2NaOH + CHCl^3 = OH^2 + 3NaCl + C^7H^6O^2$$

Paraoxybenzaldehyd.

Die Flüssigkeit nimmt violette, zuletzt rote Farbe an, welche vermutlich auf der Bildung von Rosolsäure $C^{20}H^{16}O^3$ beruht. Nachdem das unzersetzte Chloroform abdestillirt ist, wird die Flüssigkeit angesäuert, worauf sich das Salicylaldehyd als rötliche ölige Schicht daraus erhebt. Der unteren wässerigen Schicht kann man mit Äther das Paraoxybenzaldehyd entziehen und es aus heissem Wasser umkrystallisirt in schwach aromatischen, bei 160° schmelzenden Nadeln erhalten. Der liebliche Geruch des Salicylaldehyds ist derjenige der Blüten von Spiraea Ulmaria; er ist bei weitem weniger durchdringend als der unter c) erwähnte Geruch des Phenylcyanids.

i) Wenn man rotes Kaliumchromat mit Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. zusammenbringt und Chloroform dazu giesst, so wird dieses schon bei 15°, rascher in gelinder Wärme, in das oben Seite 97 erwähnte *Chlorkohlenoxyd* oder *Phosgen* $COCl^2$ und Chlor übergeführt: $2CHCl^3 + 3O = OH^2 + 2COCl^2 + Cl^2$. Das erstickend riechende Phosgen, bei 0° eine farblose

Flüssigkeit von 1.482 sp. Gew., siedet bei 8° und wird durch heisses Wasser in CO^2 und HCl verwandelt.

Geschichte. LIEBIG entdeckte 1831 in Paris das Chloroform, indem er Chloral mit Kali zersetzte; fast gleichzeitig wurde es auch selbständig, bevor LIEBIG's Arbeit bekannt war, von SOUBEIRAN ebenfalls in Paris durch Destillation von Chlorkalklösung mit Weingeist erhalten. Auch von GUTHRIE in New York scheint das Chloroform zu derselben Zeit gewonnen worden zu sein. DUMAS stellte dessen Zusammensetzung 1834 fest und gab ihm den Namen; FLOURENS bemerkte zuerst (März 1847) die anästhesirende Wirkung des Präparates, welche von 1847 an durch SIMPSON in Edinburgh zu chirurgischen Zwecken nutzbar gemacht wurde.

§ 191. Bromoform.

Es entsteht unter anderem durch die Einwirkung von Brom auf Methylalcohol bei Gegenwart von Alkalien, z. B.:

$$CH^3OH + NaOH + 4Br = NaBr + 2OH^2 + CHBr^3.$$

Das Bromoform ist eine farblose, bei 152° siedende Flüssigkeit, von 2.9 sp. Gew. bei 12°; Geruch und Geschmack erinnern an das Chloroform, sind jedoch von weniger angenehmer Schärfe. Bei — 9° erstarrt das Bromoform krystallinisch. Es ist noch nicht in die Praxis eingeführt worden.

Im Dichloracetal (§ 187, S. 87) kann man das Chlor durch Brom ersetzen und so bromirte Chloralalcoholate gewinnen, aus welchen sich vermittelst Kalilauge bromirtes Chloroform erhalten lässt. $CHBrCl^2$, bei 92° siedend, ist eine Flüssigkeit von 1.925 sp. Gew. bei 15°. $CHBr^2Cl$ siedet bei 125° und zeigt 2.445 sp. Gew.

§ 192. Jodoform.

Trijodmethan. Formyltrijodid.

Bildung. Erwärmt man wässerige kohlensaure oder caustische alkalische Lösungen mit Jod, so erhält man Jodide und Jodate, z. B.: $6NaOH + 6J = 3OH^2 + 5NaJ + JO^3Na$.

Ist gleichzeitig Alcohol zugegen, so wird ein Teil des Jods auf die Bildung von Jodoform verwendet; wahrscheinlich wird hierbei die Gruppe CH^3 des Alcohols durch die Jodsäure zu CH reducirt, daher auch noch andere organische Verbindungen, namentlich Alcohole, unter denselben Umständen Jodoform zu liefern vermögen. Im Methylalcohol $H.CH^2(OH)$ jedoch scheint die Methylgruppe in dieser Weise nicht angreifbar zu sein; derselbe liefert kein Jodoform.

Der Bildung von Jodoform geht nicht die Entstehung eines dem Chloral und Bromal (S. 87 und 93) entsprechenden „Jodals" voraus; dieses ist überhaupt nicht darstellbar. Nebenproducte bei der Darstellung des Jodoforms sind Ameisensäure und Essigsäure, bei Anwendung von Soda auch CO^3HNa. Die Ameisensäure lässt sich nachweisen, indem man die vom Jodoform abgegossene Flüssigkeit nach und nach mit einer Auflösung von Silbernitrat versetzt, wodurch zunächst Jodsilber und jodsaures Silber niedergeschlagen werden. Im Filtrate erzeugt ferner zugesetzte Silberlösung eine Fällung von ameisensaurem Silber (Silberformiat), welches sich unter Abscheidung von Silber schwärzt, wenn man es mit Wasser kocht.

Darstellung. Zu einer Auflösung von 26 Teilen krystallisirten kohlensauren Natriums (Soda) in 36 Wasser setzt man 6 Teile Weingeist (0.81 sp. Gew.), erwärmt auf 70° und trägt nach und nach 6 Teile gepulvertes Jod ein. Wenn dieses verschwunden ist, so beginnt das Jodoform herauszufallen und schiesst während des Erkaltens vollständig an. Die Kryställchen werden ausgewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit weder Lackmuspapier bläut, noch in Silbernitratlösung einen Niederschlag hervorruft. Nach dem Abtropfen presst man das Jodoform und trocknet es über Schwefelsäure; es beträgt ungefähr 1.8 Teile, also 30 pC vom Jod.

Statt des Natriumcarbonates kann man auch 3 Teile wasserfreies Kaliumcarbonat, gelöst in 20 Teilen Wasser, nehmen und dasselbe in gleicher Weise mit 4 Teilen Weingeist und 4 Teilen Jod verarbeiten.

Aus den oben erörterten Gründen lässt sich nicht die ganze Menge des Jods in Jodoform überführen. Das farblose Filtrat wird auf Zusatz von Säuren durch abgeschiedenes Jod braun, und gibt schon beim Eindampfen ohne weiteres Jod aus. Man kann das in das Filtrat übergegangene Jod durch Chlorwasserstoff abscheiden und wieder verwerten:

$$JO^3H + 5\,NaJ + 5\,HCl = 3\,OH^2 + 5\,NaCl + 6\,J.$$

Ebensogut lässt sich auch Chlor oder Brom, unter Vermeidung eines Überschusses, anwenden, um das Jod wiederzugewinnen, wenn man nicht von vornherein vorzieht, mit Kaliumcarbonat zu arbeiten. In diesem Falle ist das Gemenge von Jodid und Jodat durch Glühen mit Kohle (siehe auch § 69 und § 91) leicht in Jodid zu verwandeln; Jodnatrium verträgt die Glühhitze nicht ohne Jodverlust.

Sehr schön ist das Jodoform auch zu erhalten, wenn eine Auflösung von Jodkalium (5 Teile) in Wasser (50 Teilen) und Alcohol (3 Teilen), durch welche man einen Strom von Kohlendioxyd führt, electrolytisch zersetzt wird.

Zusammensetzung.			
	C	12	3.0
	H	1	0.3
	3J	381	96.7
	CHJ^3	394	100.0

Eigenschaften. Die gelben, leicht zerreiblichen Krystalle des Jodoforms, von ungefähr 2.0 sp. Gew., gehören dem hexagonalen Systeme an; aus verdünnten Flüssigkeiten erhält man sie oft in microscopischen, sechsstrahligen Gruppen. Das Jodoform besitzt einen safranartigen, sehr stark an Gefässen haftenden Geruch; seine alcoholische Lösung schmeckt unangenehm süsslich.

Es schmilzt bei 120°, verliert aber schon bei 15° im Laufe eines Tages durch Abdunstung und Zersetzung leicht $^1/_8$ seines Gewichtes, wenn es in dünner Schicht offen ausgebreitet liegt. Bei 100° sublimirt das Jodoform rasch, in höherer Temperatur verliert

es Jod, so dass es zwar mit Wasserdampf übergetrieben, nicht aber für sich destillirt werden kann.

Wenn man einen mit Stärkekleister bestrichenen Streifen Papier in ein Gefäss mit Jodoform hängt, so verändert sich das Papier in einem dunkeln Raume nicht, aber im zerstreuten Lichte wird es nach einigen Tagen blau; im Sonnenscheine erfolgt dieses nach einer Stunde. Lässt man das Jodoform mit Wasser im Dunkeln stehen, so tritt keine Veränderung ein, aber im Sonnenscheine nimmt das Wasser sehr bald Jod auf, wie man mit Hülfe von Stärkemehl oder Schwefelkohlenstoff erkennen kann; auch enthält das Wasser Jodwasserstoffsäure und rötet Lackmuspapier. Setzt man Jodoform mit Wasser und Stärkemehl unter öfterem Schütteln dem Sonnenscheine aus, so erhält man sehr bald Jodstärke.

Wasser löst das Jodoform nicht auf; es erfordert bei 15° gegen 50, bei 80° nur 10 Teile Weingeist (0.88 sp. Gew.) zur Lösung, wozu bei 15° schon 5.8 Teile Äther genügen. Viel reichlicher wird das Jodoform von Chloroform und Schwefelkohlenstoff aufgenommen; diese schön gelben Lösungen färben sich im Sonnenscheine augenblicklich rot, dann violett, indem sich Jod abscheidet.

Auch in leichtflüchtigem Petroleum ist das Jodoform, besonders in der Wärme löslich, weniger in fetten und ätherischen Ölen.

Durch Einwirkung von Brom auf Jodoform entsteht flüssiges Bromjodoform $CHBr^2J$, das bei 0° zu farblosen Krystallen erstarrt.

Mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber oder Silber zerrieben, erleidet das Jodoform in der Wärme leicht Zersetzung, welche durch Kalium oder Natrium schon in der Kälte unter Explosion erfolgt. Auch mit Quecksilberoxyd gemischtes Jodoform verpufft beim Erhitzen. Bei diesen Zersetzungen tritt unter anderem gasförmiges Acetylen, C^2H^4, auf. Ein Gemenge von Jodoform und rotem Phosphor gibt bei gelindem Erwärmen Jodwasserstoffsäure aus.

Prüfung. Schüttelt man fein gepulvertes Jodoform mit dem hundertfachen Gewichte Wasser, so muss das Filtrat ohne Wirkung auf Lackmuspapier sein und weder Geschmack noch Farbe darbieten. Da eine Auflösung von nur 1 Teil Pikrinsäure in 50 000 Teilen Wasser schon sehr deutlich gelb gefärbt ist, so würde sich die Säure (§ 253) leicht erkennen lassen, wenn sie dem Jodoform beigemischt wäre, was der äusseren Ähnlichkeit halber in betrügerischer Absicht versucht werden könnte. Das eben erwähnte Filtrat darf beim Abdampfen nichts hinterlassen.

Geschichte. SÉRULLAS entdeckte 1822 das Jodoform und hielt es, die so äusserst geringe Menge Wasserstoff übersehend, für Jodkohlenstoff; DUMAS erkannte 1834 seine Zusammensetzung richtig und nannte es demgemäs Jodoform. BOUCHARDAT empfahl es zuerst (1837) zu medicinischer Anwendung, doch wird es von den Chirurgen erst seit 1879 in grösserem Umfange gebraucht.

§ 193. Glycerin.

Das Glycerin ist als der Alcohol eines dreiwertigen Radicals, *Propenyl*, aufzufassen. Die Fette sind die neutralen Ester des dreisäuerigen Propenylalcohols, welche, wie andere Ester, durch Alkalien in Alkalisalze, die *Seifen*, und den Alcohol (Glycerin) zerlegt werden. Die Säuren lassen sich aus den Seifen durch Mineralsäuren abscheiden; es sind stets einbasische Säuren, die *Fettsäuren* im weiteren Sinne.

Jedes Fett liefert bei der *Verseifung*, wie jene Zerlegung vermittelst der Alkalien heisst, mehrere Fettsäuren, welche jedoch nicht etwa einem und demselben Ester entstammen, sondern die Fette sind Gemenge der Ester verschiedener Säuren. Die Ester können auch gedacht werden als Verbindungen von 3 Mol. Säure mit 1 Mol. Glycerin unter Austritt von 3 Mol. Wasser, das Stearin z. B. ist demnach

$$\underset{\text{Stearinsäure.}}{3\,C^{18}H^{36}O^2} + \underset{\text{Glycerin.}}{C^3H^5(OH)^3} - 3\,OH^2 = \underset{\text{Stearin.}}{C^3H^5(C^{18}H^{35}O^2)^3}.$$

Oder, in 3 Mol. Stearinsäure werden 3 H durch die Gruppe C^3H^5 vertreten: $(C^{18}H^{35}O^2)^3C^3H^5$; diese Gruppe ist gleich zusammengesetzt wie die Gruppe Allyl (§ 170, S. 24).

Die letztere vertritt nur 1 Atom H, während die im Glycerin anzunehmende Gruppe C^3H^5 für 3 H einzutreten vermag, daher sie als dreiwertiges Propenyl, C^3H^5, von dem einwertigen Allyl, C^3H^5, unterschieden wird. Die Verbindungen dieser beiden Alkyle jedoch lassen sich in einander überführen.

Glycerin entsteht auch in noch nicht aufgeklärter Weise bei der Gärung des Zuckers und findet sich daher bis zu 1 pC in den Weinen.

Darstellung. Die Zerlegung der Fette zum Zwecke der Gewinnung des Glycerins wird in grossem Masstabe vermittelst überhitzten Wasserdampfes von 288° bis 315° ausgeführt. Das Destillat ist rohes, wasserhaltiges Glycerin mit aufschwimmenden Fettsäuren. Die untere Schicht wird bei möglichst niedriger Temperatur auf das sp. Gew. 1.15 eingedampft und dann während einiger Stunden vermittelst eines durchgehenden Dampfstromes auf 110° erhitzt. Wenn dieser nicht mehr saure Reaction zeigt, wird das Glycerin auf 180° gebracht, wobei es überzugehen beginnt. Die Dämpfe werden einer systematischen Abkühlung unterworfen, so dass sich in einem nächsten Kühlraume nahezu wasserfreies Glycerin verdichtet, in einem folgenden Wasser mit wenig Glycerin und schliesslich beinahe reines Wasser. Gewöhnlich ist aber auch das erstere noch nicht rein genug und muss einer Rectification unterworfen werden, wobei beträchtlicher Verlust durch Bildung dunkelfarbiger condensirter Glycerine (Polyglycerine) unvermeidlich ist.

Man kann auch die Fette mittelst Kalk zersetzen, das Calcium aus der Auflösung des Glycerins durch Schwefelsäure fällen, die freie Säure mit Calciumcarbonat beseitigen, das Filtrat mit Tierkohle behandeln und in Vacuumpfannen concentriren.

Der Talg der Kerne der Ölpalme Westafricas, *Elaeis guineensis* JACQUIN liefert gegenwärtig wohl das meiste Glycerin.

Die grössten Mengen des letzteren, jährlich mehrere Millionen Kilogramm, werden in Frankreich dargestellt.

Zusammensetzung.				
		3 C	36	39.1
		8 H	8	8.7
CH^2OH		3 O	48	52.2
$CH\ OH$	oder $C^3H^5(OH)^3$		92	100.0
CH^2OH				

Eigenschaften. Das Glycerin ist von mildem, süssem Geschmacke, farblos, geruchlos und dickflüssig. Sp. Gew. 1.2653 bei 15°. Vollkommen entwässert setzt es bei 0° unter nicht immer beliebig hervorzurufenden Umständen harte Krystalle ab, welche, in die Vorräte des gleichen Glycerins geworfen, bald den grössten Teil desselben zur Krystallisation zu bringen vermögen. Die Reinigung des Glycerins lässt sich sogar hierauf gründen. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an, nehmen sehr begierig Wasser auf und verflüssigen sich dann wieder bei 10°. Der Schmelzpunct völlig wasserfreier Krystalle scheint über 23° zu liegen.

Glycerinhaltiges Wasser gefriert erst unter 0°, ein Gemenge von gleichviel Glycerin und Wasser (sp. Gew. 1.133 bei 13°) z. B. erst bei —31°; der Siedepunct dieses Gemenges liegt bei 106°.

In dünner Schicht verdampft das Glycerin leicht bei 100°; in volles Sieden gelangt es bei 290°, indem es sich z. B. aus offener Schale in dichten Nebeln erhebt, welche sich durch eine Flamme entzünden lassen und nur wenig leuchtend fortbrennen. Man kann daher das Glycerin auch an einem Dochte brennen lassen.

Es mischt sich mit Wasser und Alcohol, jedoch weder mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, noch mit fetten und ätherischen Ölen oder Kohlenwasserstoffen. Bei der Mischung des wasserfreien Glycerins mit Wasser findet eine geringe Zusammenziehung statt.

Das Glycerin, auch wenn es mit Wasser verdünnt ist, besitzt im allgemeinen ein dem des letzteren ähnliches Lösungs-

vermögen, nimmt jedoch einzelne Körper in grösserem Verhältnisse auf. So erfordert Alaun bei 15° nahezu 9 Teile, Borax 14 Teile Wasser zur Lösung, während für den ersteren 2.5 Teile Glycerin und für Borax 1.7 Teile genügen. Brucin, welches etwa 800 Teile kaltes Wasser beansprucht, löst sich in 40 Teilen Glycerin auf, scheidet sich aber freilich nach einiger Zeit grossenteils wieder aus. Arsenigsäure-Anhydrid, Salicylsäure, neutrales Chininsulfat, sind ebenfalls in Glycerin sehr viel reichlicher löslich als in Wasser.

Wismutverbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden, bleiben klar, wenn man sie vorher mit Glycerin mischt. Auch das Verhalten der Antimonlösungen, Kupferlösungen, Eisenlösungen u. s. w. zu Reagentien lässt sich durch die Gegenwart von Glycerin abändern; aus den beiden letzteren wird z. B. durch Alkalien kein Hydroxyd gefällt.

Das Lösungsvermögen, wenigstens des entwässerten Glycerins, äussert sich nur sehr langsam, so dass es nicht leicht ist, gesättigte Glycerinlösungen herzustellen. Die meisten in Glycerin löslichen Substanzen werden von demselben in der Kälte fast gar nicht aufgenommen, sondern erst bei längerem Erwärmen. Die obigen Zahlenangaben beziehen sich auf Glycerinlösungen, welche in der Wärme hergestellt, aber erst nach langer Ruhe in der Kälte geprüft wurden.

Das Glycerin vermag auch viele Gase und Dämpfe in weit grösserer Menge zurückzuhalten als das Wasser.

Leicht oxydirbare oder sonst veränderliche Körper werden durch das Glycerin in bemerkenswerter Weise geschützt; so zeigen sich Glycerinauflösungen von Eisenvitriol, von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure auffallend haltbar. Viele chemische Processe, die in Flüssigkeiten vor sich gehen, werden durch Glycerin sehr verzögert.

Seitdem das Glycerin als natürlicher Bestandteil der Weine erkannt worden ist, hilft man bisweilen geringeren Sorten derselben durch Zusatz von Glycerin nach. Um dieses zu bestimmen, bringt man den Wein in gelindester Wärme mit Bims-

steinpulver gemengt zur Trockne und zieht den Rückstand wiederholt mit einem Gemisch von 1 Teil Äther und 3 Teilen Weingeist von 0.88 sp. Gew. aus. Aus dem Filtrat lässt man den Äther und Alcohol abdunsten, erwärmt den zurückbleibenden Syrup mit Kalkmilch, um Farbstoffe und Bernsteinsäure in unlösliche Form zu bringen, und kocht die Masse mit Weingeist aus, welches hauptsächlich das Glycerin wegführt. Nach vorsichtiger Verdampfung des Alcohols trocknet man das Glycerin kurze Zeit im Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure, und wägt es. Um sich zu überzeugen, dass man Glycerin vor sich hat, kann es (nach S. 112) in den Salpetersäure-Ester (Nitroglycerin) verwandelt werden.

In Fetten lässt sich das Glycerin quantitativ bestimmen, indem man 100 Teile des ersteren mit 65 Teilen krystallisirtem Baryumhydroxyd, $Ba(OH)^2 + 8\,OH^2$, erhitzt und unter Abkühlung allmählich ungefähr 65 Teile Weingeist von 0.830 sp. Gew. dazu rührt, bis die Masse fest ist. Diese weicht man durch anhaltendes Kochen mit 1000 Teilen Wasser auf, giesst das Wasser ab und wäscht die Baryumsalze noch zweimal mit Wasser aus. Aus der gesamten Flüssigkeit fällt man das gelöste Baryum mittelst verdünnter Schwefelsäure aus und beseitigt den geringen Überschuss der letzteren mit Hülfe von Baryumcarbonat. Das Filtrat ist im wesentlichen eine wässerige Glycerinlösung, welche man angemessen concentriren kann, um aus ihrem sp. Gew. auf den Gehalt zu schliessen (siehe Tafel § 193).

Zersetzungen und Verbindungen. Glycerin in 20 Teilen Wasser erleidet bei 40° durch Bacillus-Pilze (Familie der Schizomyceten), nicht durch die Alcohol-Gärungspilze, bei Gegenwart von kohlensaurem Calcium und Ammoniaksalzen lebhafte, wochenlang dauernde Gärung, wobei Wasserstoff, Kohlensäure, Normalbutylalcohol, Normalbuttersäure, Capronsäure neben geringen Mengen anderer Alcohole und Säuren derselben Reihe, auch eine nichtflüchtige Säure (Milchsäure?), auftreten. Die Dauersporen jener Spaltpilze verschafft man sich durch Schütteln von Heu mit Wasser; 10000 Teilen der

colirten Flüssigkeit mischt man bei: 500 Teile Glycerin, 2 Magnesiumsulfat, 5 Kaliumphosphat, 20 Ammoniumsulfat, 100 Kaliumcarbonat. Wird diesen Nährsalzen ferner Ammoniumtartrat beigegeben, so erhält man mehrere Procente von dem Gewichte des Glycerins an normalem Butylalcohol:

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2(OH).$$

Durch wasserentziehende Mittel wird das Glycerin in *Acrylaldehyd*, $CH^2.CH.CHO$ (*Acroleïn*), übergeführt, z. B. durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat, SO^4HK, oder Phosphorsäure-Anhydrid: $C^3H^5(OH)^3 + 2\,SO^4HK = 3\,OH^2 + S^2O^7K^2 + C^3H^4O$

Pyrosulfat. Acroleïn.

$$3\,C^3H^5(OH^3)^3 + 2\,P^2O^5 = 4\,PO^4H^3 + 3\,C^3H^4O.$$

Acroleïn ist eine mit Wasser nicht mischbare, bei 52° siedende Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruche und scharfer Wirkung auf die Schleimhäute; bei der Aufbewahrung geht sie in festes *Disacryl* über.

Bei sehr langsamer Oxydation liefert das Glycerin Glycolsäure, $CH^2\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$; ihr Calciumsalz bildet sich z. B. reichlich, wenn man 10 Teile Glycerin, 200 Teile Wasser, 6 Teile Calciumhydroxyd und 44 Teile Silberoxyd während eines halben Tages auf 60° erwärmt; ausserdem entsteht ein wenig Formiat.

Wenn man Glycerin zum Sieden erhitzt, nahezu mit Baryumhydroxyd sättigt und allmählich Quecksilberoxyd einträgt, solange dieses noch verändert wird, so oxydirt sich das Glycerin zu *Glycerinsäure*, $CH^2.OH.CH.OH.COOH$, welche man vermittelst der erforderlichen Menge Schwefelsäure aus dem Baryumsalze frei macht. Die erstere ist nur in Form einer dicklichen Flüssigkeit darstellbar, liefert aber ein gut krystallisirbares Bleisalz.

Durch Glycerin wird Kaliumpermanganatlösung ruhig entfärbt; tropft man aber auf gepulvertes Permanganat entwässertes warmes Glycerin, so entzündet es sich. Bei langsamer

Einwirkung verdünnter Permanganatlösung gibt das Glycerin ausser Fettsäuren und Oxalsäure auch geringe Mengen von Tartronsäure, $CH(OH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$.

Mit starker Salpetersäure gibt das Glycerin den neutralen Salpetersäurepropenylester, das sogenannte *Nitroglycerin:*

$$\underset{\text{Glycerin.}}{C^3H^5(OH)^3} + 3\,NO^3H = 3\,OH^2 + \underset{\text{Nitroglycerin.}}{C^3H^5(ONO^2)^3}.$$

Die Bildung dieses letzteren geht sehr leicht vor sich; man löst 20 Teile Natriumnitrat in 40 Teilen Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) und rührt nach guter Abkühlung allmählich unter Vermeidung der Erhitzung 7 Teile entwässertes Glycerin ein. Nach einiger Zeit sammelt sich das Nitroglycerin an der Oberfläche, wird abgezogen und mit Wasser gewaschen, welchem zuletzt eine geringe Menge Natronlauge zugesetzt wird, bis das Nitroglycerin nicht mehr sauer reagirt. Das Gewicht des so erhaltenen Productes beträgt bis $2^1/_3$ mal mehr als dasjenige des verarbeiteten Glycerins.

Von dem Wasser wird das Nitroglycerin durch Schütteln mit 5 bis 10 pC Glycerin befreit; ersteres sinkt vermöge seines hohen specifischen Gewichtes (1.60) bald entwässert zu Boden. Bei -20^0 krystallisirt es. In Glycerin ist das Nitroglycerin nicht löslich, dagegen in allen Verhältnissen mischbar mit Äther, Chloroform, Eisessig, Phenol; es löst sich auch sehr leicht in Benzol. 1 g Nitroglycerin bedarf ferner zur Auflösung $3^1/_2$ ccm absoluten Alcohol, 10 ccm Weingeist (0.880 sp. Gew.), 18 ccm Methylalcohol, 18 ccm Amylalcohol, 120 ccm Schwefelkohlenstoff, 800 ccm Wasser.

Das Nitroglycerin schmeckt gewürzhaft süss und wirkt sehr giftig. Durch rasche Erhitzung, auch durch den Schlag des Hammers explodirt schon ein einziger Tropfen mit starkem Knalle, auch unterliegt das Nitroglycerin bei der Aufbewahrung mitunter ohne äusseren Anstoss der Zersetzung. Die Gefahren bei seiner Anwendung zum Sprengen werden grösstenteils dadurch vermieden, dass man 73 Teile Nitroglycerin mit 27 Teilen Kieselgur zu sogenanntem *Dynamit* mischt. Die Kieselerde,

mit Wasser angerührt, in Patronenformen gepresst und scharf getrocknet, nimmt das Nitroglycerin leicht auf. Dieses Präparat explodirt bei der Entzündung, aber nicht mehr durch den Schlag. Ein noch wirksameres Sprengmittel wird dargestellt, indem man die entsprechende Verbindung der Baumwolle (Collodiumwolle, Salpetersäure-Celluloseester, § 247) in Nitroglycerin auflöst, wodurch eine Verdickung erfolgt, welche sogar gestattet, diese Mischung in körnige Form zu bringen.

Dass das Nitroglycerin ein Ester und kein Nitrokörper (Seite 15) ist, geht daraus hervor, dass es durch Alkalien in Glycerin und Säure zerlegt wird. In weingeistiger Lösung setzen sich Nitroglycerin und Schwefelammonium unter Ausscheidung von Schwefel um:

$$C^3H^5(O.NO^2)^3 + 3\,NH^4SH = 3\,S + 3\,NO^2NH^4 + C^3H^5(OH)^3.$$

Ammoniumnitrit. Glycerin.

Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd entsteht neben Nitrit auch Nitrat und ein Teil des Glycerins wird zur Bildung von Ameisensäure und Essigsäure verbraucht.

Wie § 178 hervorgehoben, bilden mehrbasische Säuren vorzugsweise saure Ester. Wenn gleich viel concentrirte Schwefelsäure und Glycerin allmählich gemischt werden, so entsteht saurer Schwefelsäurepropenylester:

$$C^3H^5(OH)^3 + SO^4H^2 = OH^2 + C^3H^5.O.SO^3H(OH)^2.$$

Schwefelsäurepropenylester.

Er enthält an Stelle eines der in der Schwefelsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome Propenyl, aber ausserdem noch zwei Hydroxylgruppen des dreisäuerigen Alcoholes. Das zweite Wasserstoffatom des Schwefelsäureesters ist immer noch vertretbar durch Metalle, daher dieser saure Schwefelsäureglycerylester als Propenylmonosulfat, Glycerinschwefelsäure, dem Monäthylsulfat, § 185, vergleichbar ist.

Auch die Haloidverbindungen des Propenyles sind darstellbar.

Bei der Destillation des Glycerins mit Chlorcalcium entsteht der bei 172° siedende, mit Äther, Alcohol und Wasser misch-

bare *Glycerinäther*, indem aus 3 Mol. Glycerin = $C^6H^{16}O^6$
3 Mol. Wasser austreten . . . . . H^6O^3
Glycerinäther $C^6H^{10}O^5$

Die Reaction geht aber weiter und unter Abspaltung von ferneren $2OH^2$ tritt auch $C^6H^5(OH)$, *Phenol*, auf.

Prüfung. Zum Gebrauche ist das wasserfreie Glycerin zu zähflüssig, auch zieht es rasch Wasserdampf an. — Man verwendet deshalb besser ein Glycerin von 1.225 bis 1.235 sp. Gew., welches 13 bis 16 pC Wasser enthält.

Das sp. Gew. des Glycerins bei 12° bis 14° gibt Aufschluss über den Wassergehalt; dasselbe beträgt nämlich

1.263,	wenn	es	2	Procent	Wasser enthält,
1.258,	„	„	4	„	„ „
1.253,	„	„	6	„	„ „
1.247,	„	„	8	„	„ „
1.242,	„	„	10	„	„ „
1.237,	„	„	12	„	„ „
1.231,	„	„	14	„	„ „
1.226,	„	„	16	„	„ „
1.221,	„	„	18	„	„ „
1.215,	„	„	20	„	„ „
1.185,	„	„	30	„	„ „

Das Glycerin darf Lackmuspapier nicht verändern und durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht getrübt oder gefärbt werden. Ammoniumoxalat würde eine Trübung erzeugen, wenn das Glycerin kalkhaltig wäre. Mit einem Gemenge von 1 Teil Äther und 3 Teilen Weingeist mischt sich das Glycerin klar. Zucker gibt sich zu erkennen, wenn Glycerin in einer Platinschale zum Sieden erhitzt und dann angezündet wird, wobei es ohne Rückstand verbrennt, wenn es rein ist; Zucker würde viel Kohle hinterlassen.

Buttersäure verrät sich durch saure Reaction, könnte abdestillirt werden, da sie bei 163° siedet, oder liesse sich dem Glycerin vermittelst Äther entziehen. In der Kälte darf ammoniakalisches Silbernitrat im Laufe einer Viertelstunde durch Glycerin nicht reducirt werden, es scheint aber, dass Silber-

salze nach und nach bei gelindester Erwärmung selbst durch reinstes Glycerin reducirt werden.

Geschichte. SCHEELE (1779 und 1784) beobachtete zuerst, dass sich bei der Bereitung von Pflaster aus Olivenöl ein süsser Körper bilde, und fand, dass andere Öle, Schweinefett und Butter dieses *Ölsüss* ebenfalls liefern. Vom Zucker unterschied SCHEELE das Glycerin, weil er es nicht in Gärung versetzen konnte, sowie auch, weil er es destillirbar fand. Ferner erkannte er schon, dass der aus dem Pflaster vermittelst Schwefelsäure wieder abzuscheidende Anteil des Fettes sich dann rascher mit Bleioxyd verbinde als das Fett. Der Name *Glycerin* wurde dem Ölsüss von CHEVREUL beigelegt, welcher 1811 bis 1823 die Zusammensetzung der Fette aufklärte. Die von ihm und GAY-LUSSAC 1825 wahrgenommene Zersetzung der Fette durch Wasserdampf wurde 1854 von WILSON und PAYNE zur fabrikmässigen Gewinnung des Glycerines verwertet. PASTEUR entdeckte 1858 das Glycerin im Weine. Die richtige Auffassung der Constitution des Glycerines ging (seit 1856) aus den Untersuchungen von BERTHELOT und DE LUCA einerseits und WURTZ anderseits hervor.

Das Nitroglycerin ist 1847, im Anschlusse an die damals so ungeheures Aufsehen erregenden Verhandlungen über die Schiessbaumwolle (§ 247), auf Anregung von PELOUZE in dessen Laboratorium in Paris durch SOBRERO zuerst dargestellt worden. 1867 führte A. NOBEL den Dynamit ein.

XXVIII. Nichtaromatische organische Säuren.

§ 194. Ameisensäure.

Durch Oxydation der Alcohole $C^nH^{2n+2}O$ entstehen die Aldehyde $C^nH^{2n}O$ und aus diesen durch weitere Oxydation die Säuren $C^nH^{2n}O^2$. Jedem der in § 172 angedeuteten Ethane

entspricht eine Säure, dem Butan zwei, jedem höheren Ethane mehr als zwei isomere Säuren. Die Säuren von der erwähnten Formel stellen, wie die Ethane und ihre Derivate, unter sich eine homologe Reihe (§ 172, S. 31) dar, deren Glieder, vielleicht mit Ausnahme der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, in Form von Estern des Propenylalcoholes (Glycerin, § 193) oder einsäueriger Alcohole (§ 175 und 230) die Mehrzahl der Fette und Wachsarten des Pflanzenreiches und Tierreiches bilden.

Die Reihe der homologen Säuren von der Formel $C^n H^{2n} O^2$ heisst daher vorzugsweise die Reihe der *Fettsäuren*. Propionsäure und Essigsäure stimmen in ihrem ganzen Wesen überein mit den höheren Gliedern, den eigentlichen Fettsäuren; nur die Ameisensäure zeigt auffallende Besonderheiten, für welche Grund genug in ihrem Baue nachzuweisen ist.

Die vier Affinitäten des einzigen Kohlenstoffatomes sind in dieser Säure in folgender Weise gesättigt:

$$OH - \overset{H}{\overset{|}{C}} = O,$$

nämlich durch H, durch die einwertige Gruppe (OH) und durch den zweiwertigen Sauerstoff. Mit dem Wasserstoffatome ist durch eine Affinität verbunden die Gruppe *Carboxyl* (CO OH), welche demgemäs als einwertig zu betrachten ist.

Wird der Wasserstoff des Carboxyles durch Metall ersetzt, so entsteht Ameisensäure-Salz, Formiat.

Denkt man sich das ausser der Carboxylgruppe vorhandene Atom Wasserstoff durch ein Alkyl (§ 175) ersetzt, so bildet sich eine Säure aus der homologen Reihe der Fettsäuren. In der Essigsäure z. B. lässt sich ein solcher Tausch von Methyl gegen H annehmen: aus Ameisensäure H.COOH wird CH^3.COOH, Essigsäure. Das Alkyl $C^{17}H^{35}$ würde in ähnlicher Weise zu der Stearinsäure $C^{17}H^{35}$.COOH führen. Ganz allgemein enthalten organische Säuren (abgesehen von denjenigen, welche unorganische Säurereste einschliessen) die Carboxylgruppe, deren Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist. In

einbasischen Säuren kommt eine Carboxylgruppe vor, in zweibasischen zwei u. s. w. Vom Benzolkerne leitet sich z. B. die einbasische Benzoësäure, $C^6H^5.COOH$ ab, während die Formel $C^6H^4(COOH)^2$ zweibasischen Säuren entspricht. Als einfachste zweibasische Säure erscheint die Oxalsäure COOH.COOH. Die Ameisensäure weicht von den übrigen organischen Säuren dadurch ab, dass in ihr die Carboxylgruppe nicht mit einer kohlenstoffhaltigen Atomgruppe, sondern nur mit H verbunden ist.

Bildung. Die Ameisensäure kann aus dem Methylalcohol durch Oxydation vermittelst Salpetersäure oder Platinmohr (§ 195), sowie beim Erhitzen des Alcoholes mit ätzenden Alkalien entstehen. Auch andere organische Körper verschiedenster Art liefern bei der Oxydation Ameisensäure, doch meist nur in geringer Menge.

Concentrirte warme Kalilauge vermag sich langsam Kohlenoxydgas anzueignen und Formiat zu bilden:

$$KOH + CO = H.COOK$$

ameisensaures Kalium.

Kohlenoxyd wird ebenso bei 200° bis 250° von Natronkalk aufgenommen. Dünne Kaliumblätter verwandeln sich in feuchtem Kohlendioxyd nach und nach in ein Gemenge von Carbonat und Formiat: $3CO^2 + OH^2 + 4K = CO^3K^2 + 2H.COOK$.

Nach § 189 entsteht Ameisensäure aus Chloroform, nach § 192 bei der Darstellung des Jodoforms, nach § 187 aus Chloral; bei der Gärung des Magnesiumacetates tritt die Säure ebenfalls auf.

Vorkommen. Ameisensäure findet sich in geringer Menge in einzelnen Mineralwassern, reichlicher in den Excrementen und in den Haaren der Processionsraupe und noch mehr in der roten Waldameise, *Formica rufa* L. In den Brennhaaren der Nesseln (Urtica), Loasa und anderer in ähnlicher Weise stechender Pflanzen scheint Ameisensäure vorzukommen. Doch ist die oft sehr bedenkliche Wirkung solcher Haare mit Un-

recht der Ameisensäure zugeschrieben worden; dazu würde schon ihre höchst geringe Menge nicht genügen.

Die Früchte des südamericanischen Seifenbaumes, *Sapindus Saponaria* L., die Tamarinden, die Fichtennadeln liefern bei der Destillation mit Wasser Spuren von Ameisensäure. Im letzteren Falle dürfte sie aus Terpenthinöl entstanden sein. Auch im Rum pflegt Ameisensäure vorzukommen.

Darstellung. Oxalsäure ist unter verschiedenen Umständen geneigt, in Kohlendioxyd, Wasser und Ameisensäure zu zerfallen: $COOH.COOH + 2\,OH^2 = CO^2 + 2\,OH^2 + H.COOH$.
Oxalsäure.

Dieses findet statt, wenn man Oxalsäure in Glycerin einträgt, das auf 110° gehalten wird; die Ameisensäure tritt mit dem Glycerine zu einem Ester zusammen:

$$(COOH.COOH + 2\,OH^2) + C^3H^5(OH)^3 = CO^2 + 3\,OH^2 + C^3H^5(OH)^2O.HCO$$

Propenylmonoformiat (Ameisensäurepropenylester).

Ferner zugegebene Oxalsäure veranlasst ihres Wassergehaltes wegen die umgekehrte Reaction:

$$OH^2 + C^3H^5(OH)^2OHCO = CH^2O^2 + C^3H^5(OH)^3.$$

Propenylmonoformiat. Glycerin.

Anderseits bildet sich jedoch wieder Ester, bis eine vermutlich durch die Concentration des Gemenges bedingte Grenze erreicht wird. Alsdann gehen Ameisensäure und Wasser über, so dass das Destillat 60 bis 70 pC der ersteren enthält. Nimmt man von Anfang an entwässerte Oxalsäure, so entsteht Propenyltriformiat (Triformin), $C^3H^5(O.HCO)^3$, und daraus Ameisensäure von mehr als 80 pC; doch hört auch in diesem Falle die Bildung der Säure nach kurzer Zeit auf.

Um wasserfreie Säure zu gewinnen, wird ihr gut krystallisirendes Bleisalz dargestellt, getrocknet, bei 130° mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Säure über Bleiformiat rectificirt, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

Zusammensetzung.			
	C	12	26.1
	2H	2	4.3
	2O	32	69.6
	H.COOH	46	100.0

Eigenschaften. Die Säure erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 8.6° schmelzen. Bei 15° ist das sp. Gew. der Säure 1.22. Sie siedet zwischen 99° und 100°; ihre stechend sauren Dämpfe lassen sich entzünden. Die Ameisensäure bewirkt auf der Haut heftige Entzündung; sie ist imstande, die eigentlichen Fettsäuren aus ihren Salzen zu verdrängen.

Mit Salpetersäure erwärmt gibt die Ameisensäure Oxalsäure, welche aber bald zu Kohlendioxyd und Wasser oxydirt wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Ameisensäure sogleich zu Kohlenoxyd und Wasser zerlegt; durch die Oxyde der edlen Metalle in Kohlendioxyd und Wasser unter Reduction der Metalle:

(a) $$H.COOH + Ag^2O = 2\,Ag + OH^2 + CO^2 \text{ oder}$$

(b) $$\underset{46}{H.COOH} + \underset{216}{HgO} = \underset{200}{Hg} + \underset{18}{OH^2} + \underset{44}{CO^2}.$$

Mit Wasser ist die Ameisensäure beliebig mischbar; das sp. Gew. einer Säure von 25 pC ist nahezu = 1.063.

Bei längerem Stehen neben concentrirter Schwefelsäure gibt die erstere Wasser ab, bis die Flüssigkeit 63 pC Ameisensäure enthält.

Der Gehalt der verdünnten Säure kann durch die volumetrische Analyse mit Hülfe von Phenolphtaleïn als Indicator ermittelt werden. Kocht man die Säure in concentrirter oder verdünnter Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd (§ 24), so verläuft die Reaction nach der Gleichung (b), wonach es möglich erscheint, die Kohlensäure zu bestimmen, um auf den Gehalt an Ameisensäure zu schliessen.

Die Ameisensäure wirkt in hohem Grade fäulniswidrig, ist jedoch noch nicht zu practischer Verwendung gelangt.

Ameisengeist.

Die Ameisensäure findet in Form einer sehr verdünnten alcoholischen Lösung pharmaceutische Anwendung. *Spiritus Formicarum* wird erhalten, indem man 2 Teile frischer, zer-

riebener Ameisen mit 3 Weingeist und 3 Wasser zusammenstellt und nach zwei Tagen 4 Teile abzieht. Da jedoch der Fang von Ameisen durch die Forstwirtschaft in vielen Gegenden mit Recht verboten ist, so ersetzt man dieses Präparat durch eine Mischung von 4 Teilen Ameisensäure von 25 pC mit 70 Teilen Weingeist (0.830 sp. Gew.) und 26 Teilen Wasser. Allerdings ist die Auflösung nicht dem wahren Spiritus Formicarum gleich; denn der Geruch des letzteren ist mitbedingt durch eine Spur ätherischen Öles, dessen Tröpfchen sich bisweilen in der Kälte ausscheiden, wenn das Präparat mit Wasser verdünnt wird. Auch geringe Mengen von Ameisensäureester mögen bei der Destillation entstehen.

Spiritus Formicarum, in der einen oder anderen Art dargestellt, ruft in der Auflösung des neutralen oder des basischen Bleiacetates eine federige Krystallisation von Bleiformiat hervor, welches in Wasser ziemlich, in Weingeist fast gar nicht löslich ist.

Geschichte. Hieronymus Brunschwig in Strassburg gab schon im Jahre 1500 eine Vorschrift zur Destillation der Ameisen, doch ohne weitere Bemerkung. Wray stellte 1670 daraus bereits eine concentrirte Säure her. Spiritus Formicarum findet sich in der Mitte des XVII. Jahrhunderts in deutschen Arzneitaxen. Marggraf bewies 1749 die Eigentümlichkeit der Ameisensäure.

§ 195. Essigsäure. — Acidum aceticum.

Vorkommen. Freie Essigsäure kommt in der Natur nicht oder doch nur spärlich vor, wohl aber Salze und Ester derselben im Pflanzenreiche. Aus den letzteren mag bisweilen Essigsäure in kleiner Menge frei werden.

Bildung. Der Äthylalcohol kann durch Oxydationsmittel in Essigsäure übergeführt werden. Dieses erfolgt am einfachsten, wenn wasserfreier oder nahezu wasserfreier Alcohol auf fein zerteiltes Platin (Platinmor) getropft wird; verdünnter

Alcohol muss mit möglichst grosser Oberfläche dem atmosphärischen Sauerstoffe dargeboten werden, wenn er in Säure übergehen soll (siehe § 197, II., S. 126). Ferner entsteht Essigsäure bei der Oxydation vieler organischer Körper auf nassem Wege sowie auch, wenn dieselben der trockenen Destillation unterworfen oder mit Natrium- oder Kaliumhydrat geschmolzen werden.

Trägt man Natrium in eine ätherische Lösung von Zinkmethyl ein, so bildet sich Methylnatrium, welches Kohlendioxyd aufzunehmen und in Acetat überzugehen vermag:

$$CH^3Na + CO^2 = CH^3COONa$$

Methylnatrium. Natriumacetat.

Darstellung. Das Natriumacetat $C^2H^3O^2Na + 3OH^2$ wird entwässert, indem man es anfangs in gelinder Wärme verwittern lässt, dann bei etwas höherer Temperatur trocknet und schliesslich in flachen eisernen Kesseln schmelzt. Bei grösseren Mengen ist dieses nicht so leicht befriedigend zu erreichen; ohne völlige Schmelzung bleibt leicht Wasser zurück und bei zu weit getriebener Erhitzung entstehen verlustbringende Nebenproducte. Das entwässerte und gepulverte Salz wird in einer Retorte durch arsenfreie, möglichst concentrirte Schwefelsäure zerlegt:

$$\underset{82}{C^2H^3O^2Na} + \underset{98}{SO^4H^2} = \underset{\text{Monosulfat.}}{SO^4HNa} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C^2H^4O^2}$$

Statt 98 werden in Wirklichkeit nahezu 107 Schwefelsäure erforderlich sein, da sie auf $2SO^4H^2$ ungefähr 1 Mol. Wasser zu enthalten pflegt; ist ihr Wassergehalt grösser, so erhält man nicht krystallisirbare Essigsäure. Beim Übergiessen des Natriumacetates mit Schwefelsäure, welches nur allmählich vorgenommen wird, tritt schon eine zur Einleitung der Destillation erforderliche Temperaturerhöhung ein, welche später durch mässige Feuerung geregelt wird, bis das Product sich der zu erwartenden Menge Säure nähert. 136 krystallisirtes Natriumacetat liefern 60 Säure.

Wenn nicht reines Acetat verwendet wurde, so kann das Destillat Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd enthalten. Man

beseitigt ersteren durch Schütteln mit gepulvertem, entwässertem Natriumacetat, das Schwefeldioxyd vermittelst Braunstein und rectificirt die Essigsäure, indem man die ersten, möglicherweise wasserhaltigen Anteile beseitigt.

Zusammensetzung.

2 C	24	40.0	2 Vol.	C	. .	1.658
4 H	4	6.7	4 „	H	. .	0.277
2 O	32	53.3	2 „	O	. .	2.211
$CH^3.COOH$	60	100.0	2 Vol.	Dampf		4.146

Die berechnete Dampfdichte zeigt die Essigsäure erst bei 250°; in niedrigerer Temperatur ist dieselbe viel beträchtlicher.

Wie schon in § 194 angedeutet, ist die Essigsäure als CH^3COOH zu betrachten und ein anderer Aufbau ihrer Elemente nicht denkbar; es gibt nur eine einzige Säure von der Zusammensetzung $C^2H^4O^2$.

Eigenschaften. Die Essigsäure schmeckt und riecht durchdringend sauer. Ein über der Flamme getrockneter Streifen Lackmuspapier wird von der Säure nicht gerötet, wohl aber, sowie man darauf haucht. Dieselbe zersetzt trockenes Calciumcarbonat erst bei Zusatz von Wasser.

Tropäolin (siehe bei Essig, Seite 128) wird von Essigsäure mit roter, nicht mit rot-violetter Farbe aufgelöst; letztere wird durch Mineralsäuren, auch durch Ameisensäure hervorgerufen. Auf der Haut zieht die Essigsäure Blasen und wirkt innerlich giftig. Unterhalb 16° erstarrt sie zu Krystalltafeln (daher die Bezeichnung *Eisessig)* des rhombischen Systemes, welche bei 16.7° schmelzen und oft selbst unter 0° erst nach einiger Zeit wieder krystallisiren. Das sp. Gew. der flüssigen Säure beträgt 1.0553 bei 15°; sie siedet bei 118° und gibt Dämpfe aus, welche sich leicht entzünden lassen und mit matter, blauer Flamme kurze Zeit fortbrennen. Die Säure ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Äther, flüssigen Alcoholen, löst besonders in der Wärme in reichlicher Menge viele ätherische Öle, Copaivabalsam, die festen Fettsäuren, die Campherarten und viele Harze, weit spärlicher aber, mit Ausnahme des Ricinusöles, die Fette. Die Essigsäure mischt sich

mit ihrem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, wenn Erhitzung vermieden wird.

Aus der Atmosphäre zieht die Essigsäure Wasser an; sie löst sich in Wasser unter Zusammenziehung, welche am bedeutendsten ist, wenn 77.2 Säure und 22.8 Wasser gemischt werden. Diese verdünnte Säure besitzt bei 15° ein sp. Gew. von 1.0748, welches bei weiterem Zusatze von Wasser abnimmt, so dass einer wässerigen Säure von 43 pC Säuregehalt das gleiche sp. Gew. zukommt, wie der wasserfreien Säure bei 15°, nämlich 1.0558. Die Säure von der grössten Dichtigkeit entspricht nahezu der Formel $C^2H^4O^2+OH^2$, aber weder dieses, noch ein anderes Hydrat der Essigsäure lässt sich isoliren; bringt man nach den Gewichtsverhältnissen jener Formel Essigsäure und Wasser zusammen, so tritt eine geringe Temperaturerniedrigung ein.

Prüfung. Das specifische Gewicht der Säure kann trotz der eben erwähnten Eigentümlichkeiten als Anhaltspunct gelten. Bestimmt man den Säuregehalt vermittelst Normalnatronlösung, so ist eine Verwechselung concentrirter und verdünnter Säure ausgeschlossen. Zu den meisten Zwecken genügt eine Säure, die noch ungefähr 4 pC Wasser enthält und demgemäs ein sp. Gew. von 1.064 zeigt. Zur Nachweisung geringster Mengen Wasser dient frisch rectificirter Schwefelkohlenstoff. Bei 0° bleiben 3 Teile des letzteren in 7 Teilen Essigsäure gelöst und bei 45° mischt sich 1 Teil krystallisirbarer Säure mit 5 Teilen Schwefelkohlenstoff klar. Bei 20° bilden gleiche Teile der beiden Flüssigkeiten eine klare Mischung, welche aber bei geringer Temperaturerniedrigung eine bläuliche Opalescenz annimmt und sich bald milchig trübt. In einem durch die geschlossene Hand erwärmten Rohre müssen sich gleiche Teile Schwefelkohlenstoff und Säure klar vereinigen; die geringste Menge Wasser verursacht Trübung.

Wenn Kaliumpermanganatlösung von Essigsäure entfärbt wird, so kann daraus wohl auf Schwefeldioxyd und empyreumatische Stoffe geschlossen werden, aber die nicht verdünnte reine Essigsäure selbst wirkt auch entfärbend.

Die Säure ist immerhin so widerstandsfähig, dass z. B. 5 ccm derselben, verdünnt mit 15 ccm Wasser, während 10 Minuten gefärbt bleiben, nachdem man 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 in 1000 Wasser) zugegeben hatte, sofern die Essigsäure rein ist. Schwefeldioxyd wird gefunden, wenn man die Essigsäure mit ein wenig Salpetersäure erwärmt und nachher auf Schwefelsäure prüft. Bei der Untersuchung der Essigsäure auf Chlorwasserstoffsäure ist zu beachten, dass auf Zusatz concentrirter Silberlösung zu Essigsäure krystallinisches Silbernitrat niederfällt. Die Essigsäure muss daher vor dem Zusatze der Silbernitratlösung stark verdünnt werden; es darf auch in der Wärme keine Reduction der letzteren eintreten.

Aus einem Glasschälchen verdampft die Säure bei der Temperatur des Wasserbades rasch.

§ 196. Verdünnte Essigsäure.

Das sp. Gew. verdünnter Essigsäure, welche 77 bis 80 pC Säure enthält, beträgt bei 15° übereinstimmend 1.0748. Einem an Säure reicheren Präparate kommt ein entsprechend niedrigeres sp. Gew. zu, mindestens aber 1.0558 (§ 195, S. 123). Bis zu dieser letzteren Zahl sinkt bei Wasserzusatz auch das specifische Gewicht der Flüssigkeit, wenn sie nur noch 43 pC Essigsäure enthält, dasselbe nimmt aber noch weiter ab, wenn mehr als 57 pC Wasser zugemischt werden. Bei 70 pC Wassergehalt z. B. erniedrigt sich das sp. Gew. verdünnter Essigsäure auf 1.0412. Bei verdünnter, übrigens reiner Essigsäure gibt das specifische Gewicht genügenden Aufschluss über ihre Concentration. Diese lässt sich ferner vermittelst Natriumcarbonat bestimmen:

$$2\,(C^2H^4O^2) + CO^3Na^2 = CO^2 + OH^2 + 2\,(C^2H^3O^2Na)$$
$$2.60 \qquad 106 \qquad 44 + 18 + 2.82 = 226.$$

Wenn 1000 Teile Essigsäure durch 265 Teile geglühten Natriumcarbonates neutralisirt werden, so enthält die erstere 30 pC Säure: $106 : 120 = 265 : x$

$$x = 300$$

Hiernach ist die Stärke dieser Säure festzustellen; bei tieferen Verdünnungsstufen, den verschiedenen Essigarten, gelangt die weitere Abnahme des Säuregehaltes in dem specifischen Gewichte nur erst in der dritten oder vierten Decimale zum Ausdrucke. Statt des Natriumcarbonates bedient man sich zweckmässiger der volumetrischen Ätzlauge zur Bestimmung der Essigsäure und der Lackmustinctur als Indicator. Wählt man zu letzterem Zwecke Phenolphtaleïn (siehe § 197, S. 127), so ist zu beachten, dass die freie Kohlensäure (Kohlendioxyd) eine durch Alkali gefärbte Lösung des eben genannten Indicators entfärbt. Es ist also notwendig, die volumetrische Bestimmung bei Siedehitze zu vollenden, wenn die Lauge nicht völlig frei von Carbonat ist.

197. Essig. — Acetum.

Essigsäure entsteht durch Oxydation des Äthylalcoholes, wenn er in verdünntem Zustande zwischen 12° und 36° bei Gegenwart organischer Substanzen der Luft ausgesetzt wird. In alcoholhaltigen Flüssigkeiten, wie z. B. im Weine, wird die Säuerung durch einen Gärungspilz, Mycoderma aceti (Essigmutter), eingeleitet und befördert; reiner Weingeist geht nicht ohne weiteres in Essig über. Flüssigkeiten, welche nur so wenig Essigsäure enthalten, dass sie genossen werden können, heissen Essig.

Das Moleculargewicht des Alcohols, C^2H^6O, ist 46; er bedarf $2O = 32$, um zunächst in Aldehyd, C^2H^4O, dann in Essigsäure, $C^2H^4O^2$, überzugehen. Die Luft enthält 23 Gewichtsprocente Sauerstoff; ein Liter Luft wiegt 1.2932 g bei 0° und 760 mm Barometerstand. 32 kg Sauerstoff sind demnach enthalten in 107 586 Liter Luft. Die entsprechende Menge Luft muss also herbeigezogen werden, um 46 kg Alcohol in Essigsäure umzuwandeln. Da die Einwirkung der Luft nicht energisch vor sich geht, ist es erforderlich, den Alcohol in möglichst innige Berührung mit letzterer zu bringen.

Durch die Verdünnung des zur Essigsäurefabrication

dienenden Weingeistes bis zu einem Gehalte von nicht über 8 Gewichtsprocenten an Alcohol wird dieser Bedingung entsprochen, mehr noch dadurch, dass man diesen verdünnten Weingeist oder Branntwein über Buchenholzspäne herunterrieseln lässt und zugleich einem aufsteigenden Luftstrome entgegenführt. Die Späne werden in die „Gradirfässer" oder „Essigständer" gebracht und darin mit erwärmtem, stärkerem Essig durchtränkt. Hierauf gibt man das „Essiggut", die zu säuernde weingeistige Flüssigkeit, auf einen fein durchlöcherten oberen Siebboden, welcher sie in dünne Strahlen aufgelöst durchsickern lässt. Die infolge der Sauerstoffaufnahme entwickelte Wärme, welche aber nicht über 40° steigen darf, veranlasst ein angemessenes Aufsteigen der von unten her durch seitliche Öffnungen eindringenden Luft. Der Essig sammelt sich unterhalb des unteren Siebbodens, auf welchem die Späne ruhen, und fliesst durch einen Heber ab, der so eingerichtet ist, dass zwar immer die tiefsten, säurereichsten Schichten zuerst abgezogen werden, aber dort immer eine dem Betriebe förderliche warme Essigschicht zurückbleibt.

Die vollständige Säuerung eines gegen 3 Gewichtsprocente Alcohol enthaltenden Essiggutes wird erst erreicht, wenn es ein zweites Gradirfass durchlaufen hat. Ein Essiggut mit nahezu 5 pC Alcohol, wie es zur Erzielung eines Essigs von 6 pC Säuregehalt erforderlich ist, verlangt einen noch längeren Aufenthalt im Essigständer. Die gleichen Späne können lange Jahre hindurch, doch nicht unausgesetzt, dienen; alte Späne sind sogar wirksamer.

Die grosse Menge Luft, welche dieselben durchströmen muss, veranlasst eine nicht unbeträchtliche Abdunstung von Säure und Alcohol, so dass man in manchen Fabriken die Luft in umgekehrter Richtung, von oben nach unten, durchtreibt, wodurch die Verdampfung sehr vermindert wird. Immerhin liefern selbst die besten Einrichtungen nur 80 bis 84 pC Essigsäure, bezogen auf das Gewicht des in dem verarbeiteten Essiggute enthaltenen Alcohols; die Säure des „Schnellessigs" kann bis 14 pC betragen.

Eigenschaften. Wenn zur Essigbereitung reiner Weingeist verwendet wird und die Essigständer rein gehalten sind, so ist das Product im wesentlichen verdünnte Essigsäure. Verarbeitet man andere weingeisthaltige Flüssigkeiten, so werden die weiteren Eigenschaften der Ware dadurch bedingt sein. Zum Speisegebrauche dient nicht reiner Essig, sondern solcher, der sich durch angenehmen Beigeschmack und Geruch, sowie auch wohl durch gelbliche oder rötliche Färbung empfiehlt. Für manche pharmaceutische Zwecke ist ein solcher Essig sehr wohl zulässig, jedenfalls muss er aber völlige Klarheit und den reinen Essiggeruch darbieten. Letzterer kann durch Spuren von Estern beeinflusst sein, die sich bei der Essigfabrication bilden mögen, sowie auch durch Äthylalcohol und andere Alcohole, welche in dem Essiggute vorhanden gewesen sein können. Eine geringe Menge Äthylalcohol entzieht sich nämlich der Säuerung, und von den übrigen möglicherweise vorhandenen Alcoholen wird bei der Essigfabrication höchstens Butylalcohol zu Buttersäure oxydirt, während der Amylalcohol unangegriffen bleibt.

Prüfung. Der *Säuregehalt* wird durch Titriren festgestellt. Die Sättigung ist jedoch nicht so leicht zu erkennen, weil die Rötung des Lackmusfarbstoffes durch die Essigsäure weniger deutlich hervorgerufen wird als durch Mineralsäuren. Dagegen lässt sich *Phenolphtaleïn* gut als Indicator benutzen. Dieser Farbstoff, $C^6H^4\begin{matrix}CO\,.\,C^6H^4(OH)\\CO\,.\,C^6H^4(OH)\end{matrix}$, wird dargestellt durch anhaltendes Erhitzen einer Mischung von Phtalsäure-Anhydrid, $C^6H^4(CO)^2O$, Phenol und concentrirter Schwefelsäure auf 120°. Die farblose Auflösung des Phenolphtaleïns in 300 Teilen Weingeist (0.894) wird durch die geringste Spur eines fixen freien Alkalis violettrot. Säuren, auch Kohlensäure, machen diese Auflösung farblos. Man versetzt daher den Essig mit Phenolphtaleïnlösung und lässt aus der Bürette Normalalkali zufliessen, bis die Rotfärbung eintritt.

Wenn der Essig von Hause aus stark braun oder rot gefärbt ist, so lassen sich die Farbenänderungen der Indicatoren

(Lackmus oder Phenolphtaleïn) nicht immer scharf erkennen. Man erlangt genauere Resultate, wenn man den Essig mit einer gemessenen Menge Barytwasser übersättigt und durch Titriren des Überschusses das von der Essigsäure beanspruchte Barytwasser bestimmt. Das letztere reagirt z. B. auf Curcumapapier so scharf, dass diese Methode weniger im Zweifel lässt.

Man kann auch wohl versuchen, den Essig zuvor vermittelst sorgfältig gewaschener Tierkohle zu entfärben.

Bei der Übersättigung des Essigs mit Kalkwasser oder Bleizucker darf kein Niederschlag entstehen oder höchstens eine Trübung, welche bei Weinessig hauptsächlich durch Weinsäure veranlasst sein kann. Ein reichlicherer Niederschlag würde ausser Weinsäure besonders Oxalsäure andeuten; durch letztere müsste eine Trübung in Gypslösung herbeigeführt werden.

Um den Essig auf *Salpetersäure* und *Salzsäure* zu prüfen, unterwirft man ihn der Destillation und sucht diese Säuren im Destillate auf. Um einen Zusatz von *Schwefelsäure* zu erkennen, bringt man ein reines Filtrum in ein auf dem Wasserbade zu erwärmendes Schälchen und befeuchtet jenes wiederholt mit dem verdächtigen Essig. Während letzterer verdampft, bleibt die Schwefelsäure zurück und bewirkt allmählich eine Braunfärbung und Verkohlung des Papieres; dieses ist schon der Fall, wenn der Essig nur $^1/_2$ pC Schwefelsäure enthalten hatte. Einigermassen ähnlich wirkt Alaun, nicht aber die übrigen Sulfate.

Aus dem zur Essigbereitung verwendeten Wasser gelangen Sulfate und Chloride oft in den Essig; man darf also nicht einfach vermittelst der gewöhnlichen Reagentien auf freie Schwefelsäure oder Salzsäure prüfen. Die beiden letzteren, wie auch Salpetersäure, kann man im Essig auch vermittelst *Tropaeolin* (Diphenylamidoazobensolsulfonsaures Kalium) zur Anschauung bringen. Dieser Farbstoff löst sich in 100 Teilen Wasser oder Weingeist mit schön gelber Farbe, welche durch Essig, Kohlensäure und viele andere weniger energische Säuren

nicht verändert, wohl aber durch die genannten starken Mineralsäuren in violettrot übergeführt wird. Dieses ist der Fall, sowie der Essig die geringsten Mengen freier Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure enthält. Die Rötung ist noch in einem ziemlich stark gefärbten Essig wahrnehmbar.

Völlig unabhängig von der Farbe des zu prüfenden Essigs ist der Nachweis *freier Mineralsäuren* mit Hülfe von Kaliumchlorat. Dieses Salz wird durch Essigsäure nicht zersetzt, wohl aber durch die eben genannten Mineralsäuren, welche aus dem Chlorate entweder Chlor, oder doch gleich diesem auf Jodkalium oder Jodzink wirkende Dämpfe entwickeln. Kocht man reinen Essig im Glasrohre mit einigen Körnchen Kaliumchlorat, so veranlassen die Dämpfe keine Veränderung eines mit Stärkekleister und Jodzink bestrichenen Papierstreifens, aber bei Gegenwart geringster Mengen freier Mineralsäure bildet sich blaue Jodstärke. — Diese Probe ist empfindlicher, wenn man den Essig in der Kälte mit Jodkaliumkleister und ein wenig Kaliumchlorat schüttelt; wird klar filtrirt, so entsteht bald ein Absatz von Jodstärke, welchen man selbst in einem sehr dunkel gefärbten Essige noch wahrnehmen kann, wenn man die Flüssigkeit abgiesst. Ein Gegenversuch zeigt, dass reiner Essig einen solchen Absatz nicht liefert.

Um freie Schwefelsäure zu erkennen, kann man auch den Essig mit Magnesiumcarbonat (§ 111) zur Trockne eindampfen, den Rückstand gelinde glühen und mit Wasser aufnehmen. Die an Magnesium gebundenen organischen Säuren werden zerstört, nicht aber das Magnesiumsulfat, welches in das Wasser übergeht und leicht nachzuweisen ist.

Der *Rückstand*, welchen der nicht aus reinem Weingeiste bereitete Essig beim Abdampfen im Wasserbade hinterlässt, muss bei vergleichenden Versuchen gewogen und genauer geprüft werden; nicht flüchtige, scharfe Stoffe verraten sich darin leicht. Freie Schwefelsäure würde ohne weiteres die Schwärzung des Abdampfungsrückstandes herbeiführen. Schliesslich muss der letztere eingeäschert werden, was am besten durch möglichst gelindes Glühen erreicht wird. Nach der zuerst ein-

tretenden Verkohlung befeuchtet man die erkaltete Masse mit Wasser und trocknet sie im Wasserbade ein, wodurch sie so aufgelockert wird, dass die Einäscherung rasch fortschreitet, wenn man aufs neue gelinde glüht und diese Behandlung mehrmals wiederholt. Die Asche reagirt alkalisch und kann nur dann neutral sein, wenn der Essig soviel oder mehr freie Mineralsäure enthalten hatte, als zur Verdrängung der organischen Säuren (Weinsäure, Essigsäure) genügte. Nicht alkalisch reagirende Asche des Essigs deutet daher auf freie Mineralsäuren; zur Bestätigung dampft man denselben mit einer gemessenen Menge Normalnatronlauge zur Trockne ein, verkohlt und äschert den Rückstand ein. Wenn freie Mineralsäuren vorhanden waren, so wird die Asche nunmehr weniger Normalsäure zur Sättigung bedürfen, als die zugesetzte Lauge verlangt.

§ 198. Holzessig. — Acetum pyroligneosum.

Bildung. Wenn Holz der trockenen Destillation unterworfen wird, so entstehen brennbare Gase (Leuchtgas) und ein flüssiges Destillat, welches sich in eine dickflüssige, schwarze Schicht (Teer) und einen braunschwarzen, wässerigen Anteil trennt. Dieser letztere ist der Holzessig. Das Leuchtgas aus Holz besteht aus Kohlenwasserstoffen der Reihe der Ethane, ölbildendem Gase C^2H^4 und den mit ihm homologen Kohlenwasserstoffen (Seite 71), aus Benzol, CO, CO^2, Spuren von Naphthalin $C^{10}H^8$ und noch anderen Substanzen, die in geringerer Menge darin vorkommen. Im Teer sind neben den eben genannten oder mit denselben homologen Körpern ferner vorhanden Phenol, die bei Kreosot (§ 254) genannten Phenole, Pyrogallol (§ 256) und dessen methylirte Derivate.

Im Holzessige kommen ausser Spuren der genannten Verbindungen auch vor: Aceton $CH^3.CO.CH^3$, Methylalcohol $CH^3.OH$, Pyrocatechin $C^6H^4(OH)^2$, Coerulignon $C^{16}H^{16}O^6$, Furfurol $C^5H^4O^2$ und Brenzschleimsäure $C^5H^4O^3$, hauptsächlich aber die unteren Glieder der Fettsäurereihe, von der Essig-

säure bis etwa zur Capronsäure $C^6H^{12}O^2$, doch so, dass die erstere bei weitem vorwiegt; immerhin liefert das lufttrockene Holz der Laubbäume nicht leicht über 6 pC Essigsäure $C^2H^4O^2$, d. h. bis 45 pC seines Gewichtes an rohem Holzessig. Das Holz der Coniferen gibt weniger als 3 pC Essigsäure.

Darstellung. Die trockene Destillation des Holzes wird vermittelst cylindrischer, eiserner Retorten ausgeführt; die flüchtigen Producte verdichtet man in einem Kühlapparate und lässt sie in Behälter fliessen, aus denen die Holzessigsäure von dem Teere abgezogen wird.

Eigenschaften. Der rohe Holzessig verdankt seinen besonderen Geruch, den man als empyreumatisch, brenzlich, bezeichnet, den angedeuteten, zugleich mit ihm auftretenden Zersetzungsproducten der Cellulose. Er ist von brauner Farbe und soll zweckmässigerweise soviel Essigsäure enthalten, wie der reine Essig. Tropft man verdünnte Eisenchloridlösung zu Holzessig, so wird er vorübergehend grün, was hauptsächlich wohl von Pyrocatechin herrührt (siehe bei Aqua Picis, Seite 134).

Die *Prüfung* des rohen Holzessigs ist zu vervollständigen durch Bestimmung des Rückstandes, welcher bei der Verdampfung des Essigs im Wasserbade bleibt und 6 bis 10 pC zu betragen pflegt.

Rectificirter Holzessig.

Von dem rohen Holzessige werden auf freiem Feuer aus der Retorte 80 pC abgezogen. Das Product darf nur wenig gefärbt sein; es dunkelt an der Luft nach, besitzt noch den Geruch und Geschmack des rohen Holzessigs und gibt mit Eisenchlorid die gleiche Reaction.

Aus dem Holzessige gewinnt man fabrikmässig die reine Säure, indem man denselben mit Kalk sättigt und das scharf getrocknete Calciumacetat in derartigen gusseisernen, mit Steinplatten ausgekleideten Kesseln, wie sie auch bei der Darstellung der Salpetersäure dienen, vermittelst Salzsäure zersetzt. Die in einer kupfernen Schlange verdichtete Essigsäure, mit ein wenig

Kalk wieder aus einer Kupferblase destillirt, geht frei von Salzsäure über und wird mit Kaliumchromat und starker Schwefelsäure versetzt. Nachdem hierdurch im Laufe einer Woche die letzten Spuren von Teerstoffen zerstört worden sind, rectificirt man die Essigsäure aus einer kupfernen Blase, die mit Helm und Kühlschlange aus Silber versehen ist.

Geschichte. Essig und einige seiner chemischen und arzneilichen Eigenschaften waren schon im Altertume den Israeliten, Griechen und Römern wohlbekannt, die Araber des VIII. bis XII. Jahrhunderts reinigten ihn durch Destillation. BASILIUS VALENTINUS, im XV. Jahrhunderte, beobachtete bereits, dass hierbei die stärkere Säure nicht anfangs übergehe und STAHL riet 1697 und 1702, schwachen Essig gefrieren zu lassen, um stärkere Säure zu erhalten, oder Acetate mit Vitriolöl zu zersetzen. 1723 nahm STAHL wahr, dass die aus Grünspan erhaltene Säure sich entzünden lasse, und Graf LAURAGAIS beobachtete 1759 ihre Krystallisirbarkeit. LOWITZ gab 1790 das Verfahren zur Darstellung dieses „Eisessigs" an.

Zur Zeit vor PLINIUS scheint der Holzessig bereits bekannt gewesen zu sein, doch schilderten erst GLAUBER (1648) und BOYLE (1661) die Darstellung desselben genauer. Bis zu Anfang des XIX. Jahrhunderts glaubte man, dass darin eine eigentümliche Säure enthalten sei, was 1787 durch ADET und 1800 noch entscheidender durch FOURCROY und VAUQUELIN widerlegt wurde.

LAVOISIER erkannte 1786, dass der Weingeist durch Aufnahme von Sauerstoff zu Essig werde, BERZELIUS ermittelte 1814 die Zusammensetzung der Essigsäure und DÖBEREINER wies 1822 nach, dass bei der Oxydation des Alcohols zu Essigsäure, die er zuerst vermittelst Platinschwarz ausführte, keine Kohlensäure entstehe. Auf diese Thatsachen konnte dann 1823 durch SCHÜTZENBACH die Seite 126 beschriebene Schnellessigfabrication gegründet werden.

§ 199. Holzteer. — Pix liquida.

Der Teer wird in grossem Masstabe nach § 198 gewonnen, in kleinerer Menge auch vermittelst eines gusseisernen Kessels, welcher mit Holzstäben dicht gefüllt und durch einen Deckel gut geschlossen wird. Der Kessel wird in derart auf ein gemauertes Gestell umgestürzt, dass er mit Ausnahme des Deckels von brennendem Holze umgeben werden kann. Der Deckel ist mit einem Loche versehen, durch welches die Gase entweichen und der Teer in eine Rinne tropft, die ihn nach einem beliebigen Gefässe führt. Derselbe ist eine schwarze, zähe, in Wasser untersinkende und damit nicht mischbare Flüssigkeit von sehr eigentümlichem, starkem Geruche und Geschmacke; er wird in grösserer Menge wohl nur noch aus dem Holze der Abietineen oder der Buche dargestellt, ganz besonders in Norwegen, Finland und in der Gegend von Archangel. Mit der Zeit wird der Teer consistenter und krümelig; er zeigt alsdann, in sehr dünner Schicht unter dem Microscope, zumal im polarisirten Lichte betrachtet, zehr zahlreiche farblose Krystalle, vermutlich Pyrocatechin. Durch anhängende Essigsäure besitzt der Teer saure Reaction.

Einen in manchen Beziehungen eigenartigen Teer liefert das Holz des Wacholders, das sogenannte *Oleum cadinum*, welches noch in Ungarn und Südfrankreich gewonnen wird. Es pflegt im Gegensatze zu anderen Teerarten in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform löslich zu sein, nicht aber in Eisessig. Das ursprüngliche Oleum cadinum der arabischen Medicin des Mittelalters, welches noch bis in unsere Zeit in Ansehen stand, war das Product des Holzes der Juniperus Oxycedrus der Mittelmeerflora.

In Russland liefert die Birke einen unter dem Namen schwarzer Dägen, *Oleum Rusci*, bekannten Teer von dem besonderen Geruche, welchen das Juchtenleder eben diesem Teere verdankt.

§ 200. Teerwasser. — Aqua Picis.

Um die im Wasser löslichen Bestandteile des Teeres auszuziehen, ist es zweckmässig, denselben mit dem dreifachen Gewichte Bimsteinpulver oder Kieselgur zu zerreiben, 2 Teile dieses Gemenges mit 5 Teilen Wasser anhaltend zu schütteln und das Filtrat, doch nicht allzulange, im Dunkeln aufzubewahren. Auch das trockene Gemenge von Teer und indifferentem Pulver verändert allmählich seine Eigenschaften.

Das Teerwasser ist schwach gelblich, von starkem Geruche und widerlichem, saurem Geschmacke; es rötet Lackmuspapier. Stumpft man die saure Reaction durch Baryumcarbonat ab, so nimmt das Filtrat auf Zusatz von wenig Eisenchlorid vorübergehend grüne Farbe an, vermutlich wegen der Gegenwart von Pyrocatechin. In Silbernitrat, alkalischem Kupfertartrat und in Quecksilberoxydulnitrat veranlasst das neutralisirte Teerwasser Reductionen; durch Kalkwasser wird es gelb oder rot.

Stellt man aus verschiedenen Teersorten in derselben Weise Teerwasser dar, so zeigen sich die Reactionen des letzteren nicht gleich.

§ 201. Schiffspech. Schusterpech. — Pix navalis. Pix nigra. Pix solida.

Der nach § 198 gewonnene Teer gibt bei der Destillation noch ansehnliche Mengen flüssiger saurer Producte und als Rückstand eine schwarze, nach dem Erkalten feste, grossmuschelig brechende, amorphe Masse, das Schiffspech. Es erweicht beim Kneten in der Hand, besitzt einen eigentümlichen Geruch, ist in Weingeist, nicht in Wasser löslich und entwickelt beim Erwärmen mit Alkalien in alcoholischer Lösung einen sehr übeln Geruch.

Aus diesem Peche lässt sich in geringer Menge das krystallinische, bei 98.5° schmelzende, bei 390° siedende *Retēn*, $C^{18}H^{18}$, von 1.12 sp. Gew. erhalten; es löst sich in 3 Teilen siedendem

Alcohole von 95 pC, auch in Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol, Petroleum. Vollkommen rein ist das Retēn weiss und ohne Geruch und Geschmack. Es lässt sich vermittelst Chromsäure zu $C^{16}H^{14}O^2$ oxydiren und diese rote Substanz, „Dioxyretistēn", liefert, mit Zinkstaub geglüht, Retistēn, $C^{16}H^{14}$, wonach das erstere als ein Chinon $C^{14}H^{14}(CO)^2$ erscheint.

Geschichte. Teer und Pech fanden schon im Altertume medicinische Verwendung, namentlich gegen Hautkrankheiten. Den innerlichen Gebrauch des Teerwassers lernte der Bischof BERKELEY in Nordamerica kennen und machte um 1743 damit in London und Dublin sehr grosses Aufsehen.

§ 202. Baldriansäure. — Acidum valerianicum.

Vorkommen. Einige ätherische Öle enthalten Baldriansäure-Ester, welche bei der Destillation zerfallen und Baldriansäure liefern. Dergleichen Ester sind vorhanden im Öle der Blüten von *Anthemis nobilis L.*; ob auch in der Baldrianwurzel, in den Früchten von *Gingko biloba L.*, in den Hopfen, in *Viburnum Opulus L.*, in der Angelicawurzel, der Asa foetida, welche sämtlich bei der Destillation mit Wasser Baldriansäure geben, ist nicht genauer erwiesen. Die Wurzel der nordafricanischen Distel *Atractylis gummifera L.* enthält eine Baldriansäure-Verbindung, insofern die darin in Form eines Kaliumsalzes vorhandene Atractylsäure beim Kochen ihrer Lösung mit Kali Valerianat, Sulfat und Atractylin liefert.

Das in der Wurzel von *Peucedanum Oreoselinum L.* vorkommende Athamantin lässt sich durch Salzsäure und durch Alkalien in Oreoselon und Baldriansäure spalten.

Das Fett der Delphine und anderer Seetiere enthält Baldriansäure-Glycerinester. Buttersäure und Baldriansäure treten in freiem Zustande in tierischen Secreten auf, z. B. im Schweisse. Auch in den Pflanzen findet man beide Säuren sehr gewöhnlich nebeneinander; doch liefert z. B. die Baldrianwurzel bei der Destillation mit Wasser neben Baldriansäure

nur Spuren von Ameisensäure und Essigsäure, aber nicht Buttersäure.

Bildung. Baldriansäure, gewöhnlich begleitet von Buttersäure, entsteht bei der Fäulnis vieler organischer Stoffe, z. B. des Käses, sowie bei der Oxydation von Proteïnstoffen, Paraffinen, Fettsäuren, Fetten, vermittelst Chromsäure oder Salpetersäure, oder beim Schmelzen derselben mit Kali. Im rohen Holzessige kommt ebenfalls eine der Baldriansäuren vor.

I. Aus *Amylalcohol.* Die Baldriansäure entsteht zwar aus dem Amylalcohole, $C^5H^{12}O$, ähnlich wie die Essigsäure aus dem Äthylalcohole, doch erfordert der Amylalcohol eine energischere Form der Sauerstoffübertragung, wozu sich am besten Chromsäure eignet. Man mischt allmählich 1 Teil Amylalcohol mit 4 Teilen concentrirter Schwefelsäure und giesst die Flüssigkeit nach dem Erkalten langsam zu 3 Teilen rotem Kaliumchromat und 4 Teilen Wasser, welche in einer Retorte enthalten sind. Die Einwirkung tritt von selbst ein und wird nur zuletzt durch Erwärmung unterstützt, bis man 4 Teile Destillat übergezogen hat. Alsdann lässt man fernere 4 Teile Schwefelsäure und 6 Teile Wasser in die Retorte fliessen und destillirt noch 6 Teile ab. Aus den Destillaten scheidet sich meistens während der Arbeit eine ölige Schicht, hauptsächlich aus Valeraldehyd, $C^5H^{10}O$ und Baldriansäureamylester, $C^5H^9(C^5H^{11})O^2$, bestehend, ab, welche zurückgegossen werden muss, um zu Baldriansäure oxydirt zu werden, was durch Zusatz von 2 Teilen Kaliumchromat beschleunigt wird.

Das gesamte Destillat sättigt man schliesslich mit Natriumcarbonat, dampft es bis beinahe zur Trockne ab und unterwirft die Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation. Man erhält eine wässerige Lösung von Baldriansäure, auf welcher eine ölige Schicht ihres Hydrates schwimmt. Diese wird abgehoben und der Destillation unterworfen; sobald die Tropfen klar übergehen, ist das Destillat reines Säurehydrat, $C^5H^{10}O^2 + OH^2$, welchem das Wasser durch Schütteln mit Chlorcalcium und nochmalige Rectification entzogen wird.

$C^5H^{12}O = 88$ Amylalcohol müssten liefern $C^5H^{10}O^2 = 102$ Baldriansäure, aber die Ausbeute erreicht bei weitem nicht die theoretische Menge, da unter anderem auch Essigsäure entsteht. Hiervon abgesehen, verläuft die Zersetzung folgendermassen:

$$\underset{264}{3\,C^5H^{12}O} + \underset{588}{2\,Cr^2O^7K^2} + \underset{784}{8\,SO^4H^2}$$
$$= 11\,OH^2 + \underset{\text{Chromalaun.}}{2\,(Cr^2K^2, 4\,SO^4)} + \underset{\text{Baldriansäure.}}{3\,C^5H^{10}O^2}.$$

Aus der dunkelvioletten Lösung schiesst der Chromalaun (mit $24\,OH^2$) in fast schwarzen Octaëdern oder in amorpher grüner Masse an, welche erst nach einiger Zeit Krystalle liefert.

Wenn man zu der Chromsäuremischung weniger Wasser nimmt und eine erhebliche Temperaturerhöhung vermeidet, so krystallisirt nach einigem Stehen der grösste Teil des Chromalauns heraus und über der Lösung schwimmt hauptsächlich Baldrianamylester, welcher mit Natron oder Kali zersetzt werden kann. Man erhält dann bei der Destillation wieder Amylalcohol und als Rückstand Baldriansäure-Salz.

II. Aus *Baldrianwurzel.* 2 Teile werden mit 10 Teilen Wasser der Destillation unterworfen, bis 3 Teile übergegangen sind, hierauf noch zweimal je 3 Teile Wasser in die Blase gegeben und jedesmal wieder 3 Teile Destillat gewonnen. Sämtliche 9 Teile Flüssigkeit werden vom ätherischen Öle getrennt, mit Soda neutralisirt und beinahe bis zur Trockne gebracht, worauf man mit dem Salze verfährt, wie oben unter I angegeben.

Die Ausbeute an wasserfreier Säure, der im Wasser gelöste Anteil mitgerechnet, beträgt kaum 1 Teil auf 100 Teile der trockenen Wurzel. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Säure in derselben in Form eines Esters vorhanden sei, empfiehlt es sich, die Wurzel zuerst mit ein wenig verdünnter Natronlauge zu erwärmen, wodurch Natriumvalerianat entsteht, aus welchem die Baldriansäure vermittelst einer angemessenen Menge Schwefelsäure freigemacht werden muss.

Mit den Valerianaten des Kaliums und des Natriums bildet die Baldriansäure krystallisirbare, saure Salze, welche, auf

ungefähr 200° erhitzt, reine Säure ausgeben; dieses Verhalten lässt sich zu weiterer Reinigung der nach obigen Methoden dargestellten Säure benutzen.

Zusammensetzung: wasserfreie Säure

	5 C	60	58.8		Hydrat	
	10 H	10	9.8	$C^5H^{10}O^2$	102	85
	2 O	32	31.4	OH^2	18	15
$CH^3.CH^2.CH.CH^2.COOH$	102		100.0	$C^5H^{10}O^2+OH^2$	120	100

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure zeigt 0.934 sp. Gew. bei 15° und ist noch nicht in feste Form gebracht worden. Sie besitzt einen eigentümlichen Geruch und stark sauren Geschmack; auf der Zunge bewirkt sie Entzündungen. Der Siedepunct liegt bei 175°.

Die Säure ist mischbar mit alcoholischen und ätherischen Flüssigkeiten, ätherischen Ölen und (wasserfrei) auch unbegrenzt löslich in Schwefelkohlenstoff; sie löst sich zwischen 0° und 15° in 25 Teilen Wasser zu einer sauren Flüssigkeit von schwach süsslichem Nachgeschmacke, der an löslichen Baldriansäuresalzen deutlicher hervortritt. Zum Sieden erhitzt, lässt sich die Baldriansäure leicht entzünden und verbrennt mit hell leuchtender, nicht russender Flamme ohne Rückstand.

In der homologen Reihe der Fettsäuren steht die Baldriansäure an der Grenze der löslichen und vorzugsweise flüssigen Säuren; die nächstfolgenden Säuren, schon die normale Capronsäure $C^6H^{12}O^2$, lösen sich nicht in Wasser und sind leicht krystallisirbar.

Die Baldriansäure bildet das Hydrat $C^5H^{10}O^2+OH^2$, oder $CH^3.CH^2.CH.CH^2.C(OH)^2$. Sein sp. Gew. beträgt 0.945; es siedet bei niedrigerer Temperatur, als die wasserfreie Säure und bedarf 25 Teile Wasser zur Lösung bei 12°. Mit viel Wasser siedende Baldriansäure geht fast ganz als Hydrat mit den Wasserdämpfen über; das Destillat trennt sich in zwei Schichten. Das Hydrat nimmt in der Wärme noch beträchtliche Mengen Wasser auf, aber bei 0° trübt sich die klare Flüssigkeit.

Prüfung. Ein höheres sp. Gew. als 0.950 und Löslichkeit in weniger als 25 Teilen Wasser würde auf einen Gehalt an Wasser oder auch an Buttersäure und Essigsäure deuten. Die Löslichkeit in Wasser wird beurteilt, indem man die Säure mit 25 Teilen Wasser kräftig schüttelt und nach einiger Ruhe das Kölbchen auf einer schwarzen Unterlage beobachtet; nicht gelöste Säure zeigt sich an der Oberfläche in Form öliger Streifen. Amylalcohol (sp. Gew. 0.818), Amylaldehyd (0.805), Baldrianamylester (0.865) würden das sp. Gew. der Säure und die Löslichkeit in Wasser verringern; die Gegenwart jener Verbindungen ist auch daran zu erkennen, dass sie sich bei der Sättigung des Präparates mit Ammoniak als leichtere Schicht abscheiden, oder doch Trübung veranlassen. Die genau neutralisirte Lösung des baldriansauren Ammoniaks gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung einen amorphen, roten Niederschlag von Eisenvalerianat; die überstehende Flüssigkeit ist fast gar nicht, bei Gegenwart von Essigsäure aber stark rot gefärbt.

Buttersäure kann in Wasser übergeführt werden, wenn die zu prüfende Säure wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt wird. Sättigt man ein Gemenge von Baldriansäure und Buttersäure mit Natron, fügt noch gleichviel des Gemenges bei und destillirt, so geht vorzugsweise Buttersäure über. Die Buttersäure wäre zu erkennen an ihrer Löslichkeit in weniger als 10 Teilen Wasser, sowie an dem Metallgehalte ihrer Salze. Das Silbersalz z. B. würde beim Glühen 55.88 pC Metall hinterlassen, das Baryumsalz 63.8 pC Carbonat liefern, während baldriansaures Silber nur 51.7 pC Metall, Baryumvalerianat 58.1 pC Carbonat gibt.

Weingeist ist durch Destillation aufzusuchen; eine weingeisthaltige Baldriansäure würde durch Erwärmen mit Salpetersäure (1.18 sp. Gew.) lebhaft angegriffen werden, was bei reiner Baldriansäure nicht der Fall ist.

Mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure mischt sich die Baldriansäure bei 15° ohne Färbung; erst ungefähr bei 80° beginnt die Auflösung sich langsam und schwach zu bräunen.

Durch Wasser wird ein Teil der Baldriansäure wieder abgeschieden. — Mineralsäuren und nichtflüchtige Beimengungen werden nach Seite 129 erkannt.

Ferneren Aufschluss über die richtige Beschaffenheit der Baldriansäure gewährt die Bestimmung ihres Säuregehaltes durch Titriren; Buttersäure, $C^4H^8O^2 = 88$, würde z. B. schon erheblich mehr Normal-Natronlösung beanspruchen, wenn sie in einiger Menge beigemischt wäre.

In Schwefelkohlenstoff löst sich das Hydrat nicht klar.

Theoretische Gesichtspuncte. Der oben erwähnte Amylalcohol, der Hauptbestandteil des Fuselöles, welches bei der Zuckergärung entsteht, ist der erste primäre Isamylalcohol, $CH^3.CH^3.CH.CH^2CH^2OH$.

Demselben entspricht die hier in Betracht kommende Baldriansäure, welche daher als *Isobaldriansäure,* Isopentylsäure oder Isovaleriansäure, zu bezeichnen ist. Theoretisch sind ausserdem noch drei procentisch gleich zusammengesetzte Säuren $C^5H^{10}O^2$ möglich, nämlich 1) die normale Baldriansäure $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$, 2) die Methyl-Äthyl-Essigsäure $CH^3.CH^2.CH\,CH^3.COOH$ und 3) die Trimethylessigsäure $CH^3-\overset{CH^3}{\underset{COOH}{C}}-CH^3$. Die Säuren 1., 2. und 3. weichen in ihren Eigenschaften erheblich von der Isobaldriansäure ab und sind so schwierig darzustellen, dass sie in practischer Hinsicht nicht in Betracht kommen.

Zwischen der Säure aus der Valeriana und der durch Oxydation des gewöhnlichen Amylalcohols erhaltenen lässt sich kein Unterschied nachweisen.

Geschichte. Chevreul entdeckte 1817 im Fette der Delphine, vorzüglich des *Delphinus globiceps* Cuvier und im Robbenthran eine Säure, die er als acide delphinique oder phocénique bezeichnete. H. W. Pentz, Pharmaceut in Pyrmont, hob 1829 den Säuregehalt des Baldrianwassers zuerst hervor, und glaubte ihn durch Essigsäure bedingt. J. N. Grote,

Pharmaceut in Verden, zeigte 1831, dass die Baldriansäure und ihre Salze sich bestimmt von Essigsäure und den entsprechenden Acetaten unterscheiden. WINCKLER erkannte 1842 die durch Spaltung des von ihm entdeckten Athamantins entstehende Säure als Baldriansäure, deren Eigenschaften inzwischen besonders durch TROMMSDORFF festgestellt worden waren. DUMAS und STAS zeigten 1843, dass Baldriansäure entsteht, wenn man Amylalcohol mit fixen Alkalien auf 200° erhitzt. CAHOURS erhielt um dieselbe Zeit Baldriansäure, indem er Kartoffelfuselöl auf Platinschwarz tröpfeln liess, und DÖBEREINER fand sie 1843 in Essig auf, welcher aus fuselölhaltigem Essiggute dargestellt war. DUMAS bewies die Identität der CHEVREUL'schen Phocensäure und Delphinsäure mit der Säure des Baldrians und der aus Amylalcohol entstehenden. BALARD empfahl 1845 die practische Darstellung der Säure aus letzterem vermittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure, doch fand dieses Verfahren erst seit 1853 Eingang.

DESSAIGNES zuerst beobachtete 1851 Thatsachen, welche für die Existenz verschiedener Baldriansäuren sprechen.

§ 203. Oxalsäure.

Vorkommen. Die Blätter von Oxalis (Sauerklee) und einigen Arten Rumex und Rheum enthalten Kaliumoxalat, C^2O^4HK; neutrales Ammoniumoxalat findet sich im Guano. Während das Vorkommen freier Oxalsäure im Pflanzenreiche zweifelhaft ist, trifft man in diesem sehr gewöhnlich unlösliches Calciumoxalat, meistens $C^2O^4Ca + OH^2$, oft reichlich in Krystallen abgelagert. Dergleichen sind auch im Tierreiche, z B. im Harne, vorhanden.

Bildung. Die Entstehung der Oxalate in der Natur ist nicht aufgeklärt. Die Säure tritt sehr gewöhnlich auf bei der Oxydation organischer Stoffe verschiedenster Art; Kohlendioxyd vereinigt sich mit Natrium zu Oxalat, wenn man das vermittelst Sand sehr fein zerteilte Metall auf 360° erhitzt: $2\,CO^2 + Na^2 = C^2O^4Na^2$.

Darstellung. Die Fabrication der Oxalsäure beruht darauf, dass Cellulose, mit Ätzkali erhitzt, reichlich Oxalat gibt. Man trägt in Lauge von 1.85 sp. Gew. Sägespäne ein, bis sich ein dicker Brei bildet, den man auf eisernen Platten ausbreitet und röstet, indem man jedoch eine Verkohlung vermeidet. Nachdem das überschüssige Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat der Salzmasse durch warmes Wasser entzogen worden sind, kocht man dieselbe mit Kalkmilch, wodurch die Oxalsäure in Oxalat umgewandelt wird. Das Calciumoxalat zerlegt man mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure und dampft die vom Gyps abfiltrirte Auflösung der Oxalsäure zur Krystallisation ein. Ein Teil des bei dieser Fabrication erforderlichen Kalis kann mit Vorteil durch Ätznatron ersetzt werden, aber dieses letztere allein würde eine schlechte Ausbeute geben.

Zusammensetzung.

	2 C	24	71.43
	2 H	2	
	4 O	64	
	$2\,OH^2$	36	28.57
COOH			
|	$+\,2\,OH^2$	126	100.00
COOH			

Eigenschaften. Die ansehnlichen Krystalle der Säure gehören dem monoklinen Systeme an und lösen sich in 10 Teilen Wasser von 15° zu einer Flüssigkeit von sehr stark und rein saurem Geschmacke, welcher noch wahrnehmbar bleibt, wenn man 1 Teil der Säure in 2000 Teilen Wasser auflöst. Mit zunehmender Temperatur des Wassers steigert sich sein Lösungsvermögen für die Oxalsäure sehr rasch; wenige Grade über 100° verflüssigt sie sich in ihrem Krystallwasser. Sie ist reichlich löslich in Alcohol, wenig in Chloroform und in Äther. Von Salzsäure und verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure wird die Oxalsäure ohne Zersetzung aufgenommen.

Bei 100° verliert sie ihr Krystallwasser, was über Schwefelsäure schon bei niedrigerer Temperatur erfolgt, indem die Oxalsäure allmählich in kleine Octaëder übergeht, welche an der Luft rasch Wasser anziehen und trübe werden. Die entwässerte

Oxalsäure beginnt bei ungefähr 150° zu schmelzen und bei 190° zu sieden, doch nicht ohne teilweise Zersetzung:

(I) $C^2H^2O^4 = OH^2 + CO + CO^2$, und

(II) $C^2H^2O^4 = CO^2 + CH^2O^2$.

Ameisensäure.

Die erstere Spaltung tritt auch ohne alle Färbung ein, wenn man Oxalsäure mit Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) auf 110° erwärmt. Führt man der Oxalsäure vermittelst Chromsäure oder Kaliumpermanganat Sauerstoff zu, so wird sie zu Wasser und Kohlendioxyd; sie wirkt demgemäs in vielen Fällen reducirend (§ 10, 34 und 103). Die zweite Art der Zersetzung ist in § 194 besprochen.

Die Oxalsäure ist eine sehr starke Säure und bildet neutrale und saure Salze, je nachdem ein oder zwei Atome ihres Wasserstoffes durch Metalle ersetzt sind; zu den letzteren gehört das oben erwähnte, im Sauerklee vorhandene Salz.

Versetzt man dessen Auflösung mit Oxalsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, so fällt das Salz C^2O^4HK, $C^2H^2O^4 + 2\,OH^2$ nieder, welches in sehr grossen triklinen Krystallen erhalten werden kann. Dieses „übersaure Salz", allerdings oft gemengt mit dem Monokalium-Oxalat C^2O^4HK, ist das *Sauerkleesalz* des Handels.

Die sauren Eigenschaften der Oxalsäure sind so stark ausgeprägt, dass sie z. B. dem gelösten Gypse das Calcium zu entreissen vermag. Wie manchen anderen starken Säuren kommen auch der Oxalsäure giftige Wirkungen zu.

Prüfung. Die Säure hinterlässt bei der Verflüchtigung gewöhnlich eine geringe Menge Alkali, seltener enthält sie Spuren von Salpetersäure. Beide Verunreinigungen lassen sich durch Umkrystallisiren beseitigen, da die Oxalsäure in heissem Wasser sehr reichlich löslich ist; vollkommene Reinigung erzielt man durch Sublimation.

Geschichte. Angelus Sala lehrte in seiner „Tartarologia" (1636), sowie in der „Saccharologia" (1637) Kaliumoxalat aus dem Safte des Sauerampfers, *Rumex Acetosa L.*, darzustellen und fand diesen „besonderen Tartarum gewaltig, jedoch anmutig sauer".

Man stellte damals und vermutlich schon viel früher aus den oben Seite 141 genannten Pflanzen, z. B. im Harze, im Schwarzwalde, in Thüringen, besonders schön aber in der Schweiz, Sauerkleesalz dar, welches gegen Ende des XVII. Jahrhunderts in den deutschen Apotheken gehalten wurde. SAVARY aus Freiburg in der Schweiz erhielt 1773 durch Erhitzung des übersauren Salzes die Säure selbst, doch nicht in fester Form, stellte mehrere ihrer Salze dar und erkannte den Kaligehalt des Sauerkleesalzes. Nachdem SCHEELE 1776 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker „Acidum sacchari" dargestellt hatte, welches BERGMAN im gleichen Jahre weiter untersuchte, schied SCHEELE 1784 die Säure des Sauerkleesalzes vermittelst Bleiessig ab und zeigte, dass sie mit der „Zuckersäure" sowohl, als mit der im Calciumoxalate der Rhabarberwurzel enthaltenen Säure einerlei ist. 1786 fügte SCHEELE den Nachweis bei, dass dieses unlösliche Oxalat, „Calx saccharata", in sehr vielen Pflanzen abgelagert ist.

§ 204. Bernsteinsäure. — Acidum succinicum.

Vorkommen. Bernsteinsäure ist im Pflanzenreiche, auch in den Producten oder Resten der Flora früherer geologischer Zeiträume, z. B. im Bernsteine (siehe § 302) und in Braunkohlen, weit verbreitet. Wie andere amorphe Harze (Colophonium, Dammar) schliesst auch der Bernstein eine geringe Menge eines krystallisirbaren Anteiles ein, welcher in diesem Falle eben die Bernsteinsäure ist. Flüssigkeiten tierischen Ursprunges enthalten ebenfalls häufig Bernsteinsäure. Dem Mangel einer recht bezeichnenden Reaction ist es wohl zuzuschreiben, dass die Säure nicht weit häufiger getroffen wird.

Bildung. Bernsteinsäure entsteht bei Gärungsprocessen, so dass sich z. B. im Weine 1 bis 2 Tausendstel davon finden. Die unreifen Vogelbeeren (von *Sorbus Aucuparia* L.; siehe § 205) enthalten reichlich Äpfelsäure, welche leicht in Bernsteinsäure (und Essigsäure) überzuführen ist, wenn man sie an Kalk bindet. Das gewaschene äpfelsaure Calcium, mit Wasser zum Brei an-

gerührt, geht langsam in Bernsteinsäuresalz über, wird aber durch Zusatz von stark gefaultem Käse. oder von Hefe rasch in Gärung versetzt. Ein Teil des Calciums bleibt in Form des krystallinischen Bernsteinsäuresalzes in dem Absatze, während ein Teil als Acetat in Lösung geht: $6\,(C^4H^4O^5Ca)$ (äpfelsaures Calcium)

$$= OH^2 + 3\,CO^2 + CO^3Ca + (C^2H^3O^2)^2Ca + 4\,(C^4H^4O^4Ca).$$

(essigsaures Calcium; bernsteinsaures Calcium.)

Bei Überschreitung der günstigsten Temperatur, 30 bis 40°, entwickelt sich Wasserstoff, welcher zwar die Äpfelsäure reducirt: $C^4H^4O^5Ca + 2\,H = OH^2 + C^4H^4O^4Ca$, aber gleichzeitig werden dann auch auf Kosten der Bernsteinsäure Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure gebildet.

Das bernsteinsaure Calcium wird schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, um die Bernsteinsäure abzuscheiden. Noch manche andere Säuren, z. B. Aconitsäure, Asparaginsäure, Citronsäure, Fumarsäure, sind imstande, in ähnlicher Weise Bernsteinsäure zu liefern. Am vorteilhaftesten lässt sich diese aus Weinsäure gewinnen; man erhält bis über 20 pC vom Gewichte der letzteren.

Bernsteinsäure wird ferner gebildet, wenn man Gummi, Milchzucker und manche andere organische Substanzen mit Kali schmilzt, ferner bei der Oxydation der verschiedensten Körper aus der Classe der Fette, überhaupt der von den Ethanen abstammenden Verbindungen.

Darstellung. Zu der heutzutage nicht mehr häufigen pharmaceutischen Verwendung dient von alters her nicht reine, sondern eine mit empyreumatischen Stoffen verunreinigte Säure, welche man aus dem Bernsteine gewinnt. Man erhitzt Abfälle der Bernsteinindustrie in einer gläsernen oder eisernen Retorte, bis sie ruhig schmelzen und bis keine Säure mehr sublimirt. Diese legt sich grösstenteils in Krystallwarzen und Krusten im Retortenhalse an, während ein kleiner Teil mit brenzlichem Öle übergeht und durch Eindampfen des wässerigen Teeres gewonnen werden kann. Man erhält in dieser

Weise 3 bis 5 pC vom Gewichte des Bernsteins. Nur die aus dem unveränderten Bernsteine sublimirte Säure entspricht den althergebrachten Anforderungen.

Mit Hülfe von verdünnter Salpetersäure oder von Ätzlauge kann man aus gepulvertem Bernsteine bis 8 pC Säure ausziehen, aber diese besitzt nicht die gleichen Eigenschaften wie die sublimirte Säure. Früher unterwarf man den Bernstein der trockenen Destillation nicht sowohl der Säure wegen, als vielmehr dem Harzrückstande, „Colophonium succini", zu liebe, welcher ehemals zu Firnissen sehr gesucht war.

Zusammensetzung der reinen Säure:

	4 C	48	40.7
	6 H	6	5.1
	4 O	64	54.2
$CH^2.COOH$ / $CH^2.COOH$ oder $C^4H^6O^4$		118	100.0

Eigenschaften. Unmittelbar aus dem Bernsteine sublimirte Krystalle, dem monoklinen Systeme angehörig, sind gelblich oder bräunlich, von 1.55 sp. Gew. und verdanken Geruch und Färbung geringen Mengen des bei ihrer Gewinnung auftretenden Teeres und Öles. Die Krystalle sind gewöhnlich zu dichten, mürben Krusten verwachsen. Durch Kochen mit Salpetersäure und Umkrystallisiren verlieren sie Farbe und Geruch und werden dann von warmer, concentrirter Schwefelsäure ohne Bräunung gelöst; erst bei längerer Erhitzung tritt diese ein. Die officinelle Bernsteinsäure veranlasst eine den ihr anhaftenden fremden Stoffen entsprechende dunkle Färbung der Schwefelsäure.

Reine Bernsteinsäure löst sich bei 17° in 18 Teilen Wasser, bei 100° in 0.8, auch in 10 Teilen kalten und 1.5 Teilen siedenden Weingeistes von 85 Gewichtsprocenten, in 13 Teilen absoluten Alcohols und in 80 Teilen reinem Äther. Von Chloroform und von Schwefelkohlenstoff wird die Bernsteinsäure nicht aufgenommen.

Sie schmeckt nicht sehr sauer und hinterlässt, selbst wenn sie von empyreumatischen Stoffen frei ist, einen nicht eben angenehmen Nachgeschmack. Dieser letztere kommt mehr zur

Geltung, als der saure Geschmack, wenn man z. B. eine Lösung der Bernsteinsäure in 1000 Teilen Wasser kostet.

Bei 100° beginnt die Bernsteinsäure zu sublimiren, obgleich sie erst bei 180° schmilzt und bei 235°, unter Entwickelung scharfer, weisser Dämpfe, zum Sieden gelangt. Hierbei entsteht jedoch unter Wasserabspaltung *Bernsteinsäureanhydrid* $\begin{matrix}CH^2.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, welches aus Alcohol in Nadeln krystallisirt, die bei 119.6° schmelzen.

Neutralisirt man Bernsteinsäure in 30 Teilen Wasser gelöst mit Ammoniak, so entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium keine Fällung; durch Alcohol wird aber ein gallertartiger Niederschlag von Calciumsuccinat hervorgerufen, der sich in Salmiaklösung auflöst, doch auf erneuten Zusatz von Alcohol wieder entsteht, wenn nicht die Flüssigkeit zu verdünnt war. In diesem Falle scheidet sich erst nach einiger Zeit krystallinisches Calciumsalz ab.

Weingeistiges und wässeriges bernsteinsaures Ammonium oder Natrium erzeugt in Eisenchlorid einen rothen Niederschlag von basischem Ferrisuccinat:

$$Fe^2Cl^6 + 3(C^4H^4O^4Na^2) + OH^2$$
$$= 6NaCl + C^4H^6O^4 + (C^4H^4O^4)^2Fe^2O.$$

Ein Drittel der Bernsteinsäure wird hierbei in Freiheit gesetzt, das Eisen aber, sofern man es nicht an Bernsteinsäuresalz fehlen lässt, vollständig abgeschieden.

Durch Salpetersäure wird die Bernsteinsäure nur wenig angegriffen; selbst kleine Mengen, die man mit ersterer Säure (1.4 sp. Gew.) auf 180° in geschlossener Röhre erhitzt, werden erst nach mehreren Tagen vollständig in CO^2 und Wasser zerlegt.

Bei der Elektrolyse der Bernsteinsäure erhält man Wasserstoff, Äthylen C^2H^4 und CO^2; sie ist aufzufassen als Äthylendicarbonsäure: $\begin{matrix}CH^2\,COOH\\ |\\ CH^2\,COOH\end{matrix}$. Künstlich lässt sich eine mit ihr isomere Säure von sehr abweichenden Eigenschaften

erhalten, die *Isobernsteinsäure* oder *Äthylidendicarbonsäure:* $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array} \end{array}$, welche bei 150° in CO^2 und C^2H^5COOH, Propionsäure, zerfällt. Die Isobernsteinsäuresalze erzeugen in Eisenchlorid keine Fällung.

Prüfung. Die Bernsteinsäure darf bei der Auflösung in heissem Wasser oder in Ammoniak nur einen höchst geringen flockigen Rückstand hinterlassen, welcher von den in der officinellen Säure vorhandenen empyreumatischen Substanzen herrührt. Weinsäure würde bei nur teilweiser Sättigung der Bernsteinsäure mit Ammoniak als krystallinisches Mono-Ammoniumtartrat niederfallen. Wässerige Bernsteinsäure gibt bei Anwesenheit von Weinsäure auf Zusatz von Kaliumacetat einen Niederschlag von Weinstein. Oxalsäure ist durch Chlorcalcium und Gypslösung, Citronsäure durch Kalkwasser, Salpetersäure wie I., S. 150 nachzuweisen; Ammoniumsalze geben beim Kochen mit Kalk Ammoniak aus und würden bei der Auflösung in siedendem Alcohole zurückbleiben. Zucker würde bei der Sublimation der Bernsteinsäure einen kohligen Rückstand hinterlassen.

Geschichte. AGRICOLA nahm 1550 das Auftreten eines krystallisirten Sublimates, eines „Salzes" nach damaliger Ausdrucksweise, bei der Destillation des Bernsteines wahr. LIBAVIUS beschrieb es 1595 als Flos succini und LÉMERY machte 1675 auf dessen saure Eigenschaften aufmerksam, welche er mit denen des „sel essentiel des plantes" (Weinstein?) verglich.

Die Eigentümlichkeit der Bernsteinsäure ging aus den Untersuchungen NEUMANN's (1730), POTT's (1753) und STOKAR's (1760) hervor.

PIRIA's Beobachtung (1848), dass aus Asparagin bernsteinsaures Ammoniak entsteht, veranlasste 1849 DESSAIGNES zu dem Versuche, äpfelsaures Calcium aus Vogelbeersaft ebenfalls der Gärung zu unterwerfen. LIEBIG lehrte gleich darauf die practische Gewinnung der Bernsteinsäure auf diesem Wege.

§ 205. Äpfelsäure. — Acidum malicum.

Vorkommen. Äpfelsäure ist im Pflanzenreiche, und zwar oft in erheblicher Menge, besonders auch im Obste und anderen geniessbaren Vegetabilien, häufiger nachgewiesen worden, als irgend eine andere Säure. Im Haushalte vieler Pflanzen, z. B. der Crassulaceen, spielt die Äpfelsäure eine hervorragende Rolle; vor der Reife enthalten auch die Vogelbeeren (§ 204, S. 144) in ansehnlicher Menge diese Säure.

Die Beeren von *Berberis vulgaris* geben 6 pC Äpfelsäure ohne alle Citronsäure, Weinsäure oder Gerbsäure. Im Euphorbium, im Tabak, in Beeren von *Rhus glabrum* und anderen Rhus-Arten ist reichlich saures Calciummalat enthalten und aus freiwillig verdunstendem Milchsafte der Euphorbia-Arten krystallisirt dieses Salz heraus.

Auch das Tierreich hat Äpfelsäure aufzuweisen; im nordamericanischen Rosenkäfer, *Macrodactylus* (Melolontha) *subspinosus* Latr., kommen 7 pC freier Apfelsäure vor.

Bildung. Die Äpfelsäure steht in nächster Beziehung zu den beiden anderen, fast ebensoweit verbreiteten Pflanzensäuren, der Bernsteinsäure und Weinsäure; alle drei können künstlich ineinander übergeführt werden. Weinsäure in wässeriger Lösung z. B. liefert, mit Jod und Phosphor behandelt, Äpfelsäure und Bernsteinsäure; die in § 204 genannte Isobernsteinsäure lässt sich leicht bromiren und durch Silberoxyd in *Isoäpfelsäure* überführen:

$$3\,C^4H^5BrO^4 + Ag^2O + 2\,OH^2 = HBr + 2\,AgBr + 3\,C^4H^6O^5.$$

Monobromisobernsteinsäure. — Isoäpfelsäure.

Darstellung. Am billigsten aus dem Safte der nicht ausgereiften Vogelbeeren, indem man ihn nicht vollständig mit Kalk sättigt und hierauf einkocht. Der Niederschlag von neutralem Malat, $C^4H^4O^5Ca + 3\,OH^2$, begleitet von wenig bernsteinsaurem und weinsaurem Calcium, wird mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst, dem man Salpetersäure zusetzt, um Bernsteinsäure und Weinsäure in Lösung zu

halten. Beim Erkalten schiesst saures Äpfelsäuresalz, $(C^4H^5O^5)^2Ca + 6OH^2$, in schönen Krystallen an, welche sich bei 15° in 77, bei 78° in 13 Teilen Wasser auflösen.

In letzterer Lösung erzeugt Bleizucker einen flockigen, krystallisirenden Niederschlag von Bleimalat, $C^4H^4O^5Pb + 3OH^2$, welchen man durch verdünnte Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Äpfelsäure krystallisirt erst nach starker Concentration des Filtrates langsam heraus.

Zusammensetzung.			
	4 C	48	35.8
	6 H	6	4.5
	5 O	80	59.7
$CH(OH)COOH.CH^2COOH$		134	100.0

Eigenschaften. Die Krystalle der Äpfelsäure pflegen wenig ausgebildet zu sein; sie zerfliessen an der Luft zu einem sehr sauer schmeckenden Syrup, welcher die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, während verdünnte wässerige Lösungen nach links drehen. Die Säure wird auch von Weingeist sehr reichlich aufgenommen.

Durch Kalkwasser, welches mit siedendem Wasser bereitet war, entsteht in der Auflösung von Äpfelsäure oder ihren Salzen kein Niederschlag, durch Chlorcalcium nur in den letzteren bei starker Concentration und Erwärmung. Das so erhaltene Calciummalat, in sehr wenig Salzsäure gelöst, scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak wieder ab, nicht aber, wenn viel Salzsäure genommen worden war. Doch wird das Calciumsalz gefällt, wenn man die heisse Lösung mit doppelt soviel Alcohol verdünnt.

Getrocknete Äpfelsäure schmilzt im Wasserbade, verliert jedoch erst bei 150° Wasser; das zurückbleibende (bei stärkerer Erhitzung mit Kohle gemengte) Anhydrid ist die im Pflanzenreiche nicht selten vorkommende, erst in 300 Teilen Wasser, aber reichlich in Weingeist und Äther lösliche *Fumarsäure*, $CH.CH(COOH)^2$.

Doch geht die Fumarsäure hierbei sehr leicht in *Maleïnsäure* über, welcher bei gleicher procentischer Zusammensetzung sehr abweichende Eigenschaften zukommen. Länger erhitzt,

verwandelt sich diese zum Teil wieder in Fumarsäure, zum Teil in ein neues Anhydrid, $C^4H^2O^3$. Beide erstere Äpfelsäure-Anhydride gehen mit Wasser und Natriumamalgam in Bernsteinsäure über: $C^4H^4O^4 + 2H = C^4H^6O^4$.

Äpfelsäure selbst wird bei 180° durch Jodwasserstoff gleichfalls in Bernsteinsäure verwandelt:

$$C^4H^6O^5 + 2HJ = OH^2 + 2J + C^4H^6O^4.$$

Durch erwärmte concentrirte Schwefelsäure wird die Äpfelsäure geschwärzt; mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und auf 135° erhitzt, zersetzt sich die Äpfelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aldehyd. Die oben erwähnte Isoäpfelsäure hingegen liefert Kohlensäure und Milchsäure (Gärungsmilchsäure, S. 170): $COH.COOH.CH^3.COOH = CO^2 + C^3H^6O^3$.

Milchsäure.

Für die Pharmacie kommt nicht die Äpfelsäure selbst in Betracht, sondern nur unreine Eisensalze derselben, welche bloss als braune, amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Massen erhalten werden können. Man stellt die betreffenden Präparate dar, indem der Saft saurer Äpfel mit gepulvertem Eisen oder besser mit frisch gefälltem Eisencarbonate oder Eisenhydroxyde im Wasserbade zur steifen Extractconsistenz eingedampft wird. Dieses *Extractum ferri pomatum* verdankt einem Gehalte an Gerbsäuresalz seine grünschwarze Farbe und enthält ausser dem Malate auch Milchsäuresalz nebst dem Zucker der Äpfel. Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Äpfelsäure in Bernsteinsäure (siehe § 204) übergeht, ist es begreiflich, dass in dem Extracte allmählich Ferrisuccinat in Krystallkörnern entsteht.

Das bei Anwendung metallischen Eisens anfangs gebildete Oxydulsalz (Ferrosalz) geht im Laufe der weiteren Verarbeitung grösstenteils in Oxydsalz über. Aus der Auflösung des Extractes wird das Eisenhydroxyd durch Alkalien ebensowenig gefällt, wie bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronsäure;

der Bestimmung des Eisengehaltes muss Behandlung des Extractes mit Salzsäure und Kaliumchlorat bis zur Entfärbung vorausgehen. Die Fällbarkeit des Eisens scheint verhindert zu sein, weil es an die Stelle des Wasserstoffes der Hydroxylgruppe (OH) tritt und der Wasserstoff der Carboxylgruppen (COOH) durch Alkalimetall ersetzt ist und in dieser Weise lösliche Doppelsalze entstehen.

Die Verwendung des Vogelbeersaftes zu Extractum ferri pomatum ist verwerflich, weil er ganz andere Substanzen als die Äpfel, darunter namentlich einen sehr scharfen Stoff enthält.

Geschichte. Der Saft saurer Äpfel wurde schon im XVI. Jahrhunderte zu Eisenpräparaten verwendet, z. B. von LIBAVIUS. Äpfelsaures Natrium stellte man 1767 dar, aber erst SCHEELE erkannte 1785 in den Stachelbeeren neben Citronsäure eine besondere Säure, ausgezeichnet durch ihr reichlicher lösliches Calciumsalz. Beide Säuren wies er alsbald in vielen Pflanzen nach und nannte die letztere Äpfelsäure. Trotzdem ist ihre Eigentümlichkeit noch 1807 bestritten worden. SCHEELE hatte sich darin geirrt, dass er meinte, aus Aloë, Eiweiss, Gummi, Leim, Opium durch Behandlung mit Salpetersäure Äpfelsäure erhalten zu haben.

BRACONNOT zeigte 1818, dass die Säure der Vogelbeeren Äpfelsäure ist; ihre Abscheidung daraus wurde 1833 von LIEBIG gelehrt.

§ 206. Weinsäure. — Acidum tartaricum.

Vorkommen. Die Weinsäure ist eine der gewöhnlichsten Säuren des Pflanzenreiches und findet sich in einiger Menge z. B. in den Tamarinden und in den Weinbeeren.

Bildung. Bei der Oxydation der Kohlenhydrate, besonders des Milchzuckers und des Gummis mit starker Salpetersäure scheidet sich viel Schleimsäure ab und aus der Mutterlauge lässt sich gewöhnliche Weinsäure, meist begleitet von Traubensäure, gewinnen. Werden 4 Teile Bernsteinsäure mit

4 Teilen Wasser und 11 Teilen Brom auf 180° erhitzt, so krystallisirt Bibrombernsteinsäure, $COOH.CHBr.CHBr.COOH$, welche beim Kochen mit Silberoxyd Weinsäure (oder doch Traubensäure) gibt, die mit der in der Natur vorkommenden isomer ist, aber durch Mangel des Rotationsvermögens davon abweicht:

$$2\,(C^4H^4Br^2O^4) + Ag^2O + 3\,OH^2 = 2\,AgBr + 2\,HBr + 2\,(C^4H^6O^6).$$

Bibrombernsteinsäure. Weinsäure.

Beim Kochen des Oxalsäure-Aldehyds (Glyoxal) mit Cyanwasserstoff und Salzsäure bildet sich gleichfalls nichtdrehende (inactive) Weinsäure:

$$C^2H^2O^2 + 2\,CNH + 2\,HCl + 4\,OH^2 = 2\,NH^4Cl + C^4H^6O^6.$$

Glyoxal. Blausäure. Salmiak. Weinsäure.

Darstellung. Im Traubensafte ist saures Kaliumtartrat gelöst, welches in weingeisthaltiger Flüssigkeit weniger löslich ist und beim Lagern des Weines als Weinstein (§ 83), je nach der Art des Weines mehr oder weniger rot gefärbt oder weiss, in schweren, harten Krusten auskrystallisirt.

Aus diesem, nötigenfalls umkrystallisirten *Weinsteine* wird die Säure in folgender Weise gewonnen. Die geklärte, siedende Auflösung desselben in verdünnter Salzsäure sättigt man durch gepulvertes kohlensaures Calcium, meist geschlämmte Kreide, wodurch die Weinsäure in Form von Tartrat abgeschieden wird:

$$C^4H^5O^6K + CO^3Ca + HCl = OH^2 + CO^2 + KCl + C^4H^4O^6Ca.$$

Weinstein. Calciumtartrat.

Man kann auch den Weinstein mit Wasser und Kreidepulver unter Zugabe von Ätzkalk zersetzen:

$$2\,C^4H^5O^6K + CO^3Ca = OH^2 + CO^2 + C^4H^4O^6Ca + C^4H^4O^6K^2.$$

In die heisse Auflösung des Kaliumtartrates wird gemahlener Gyps eingerührt, wodurch die Weinsäure an Calcium gebunden, niedergeschlagen und Kaliumsulfat gebildet wird, welches man, durch Abdampfen der Filtrate krystallisirt, als Nebenproduct gewinnen kann:

$$C^4H^4O^6K^2 + SO^4Ca\,2\,OH^2 = 2\,OH^2 + SO^4K^2 + C^4H^4O^6Ca.$$

Gyps.

Nach einem anderen Verfahren werden Weinstein und Kreide fein gemahlen unter Druck mit Wasser erwärmt:

$$2\,C^4H^5O^6K + CO^3Ca = OH^2 + CO^2 + C^4H^4O^6Ca + C^4H^4O^6K^2.$$

Das in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd vermag unter diesen Umständen das Calciumcarbonat in Lösung zu bringen und dieses setzt sich mit dem Kaliumtartrat um:

$$CO^3Ca + CO^2 + OH^2 + C^4H^4O^6K^2 = 2\,\underset{\text{Monokalium-carbonat.}}{CO^3HK} + C^4H^4O^6Ca.$$

Das Monokaliumcarbonat kann weiter benutzt werden, um Weinstein in neutrales Tartrat überzuführen.

Endlich lässt sich auch Kalkmilch bei Siedehitze zur Zersetzung des Weinsteines benutzen:

$$C^4H^5O^6K + Ca(OH)^2 = OH^2 + KOH + C^4H^4O^6Ca.$$

Das Kaliumhydroxyd wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure gesättigt, bis ein geringer Überschuss an Mineralsäure vermittelst eines Reagenspapieres zu erkennen ist, welches nicht auf Weinsäure reagirt, wie z. B. mit Tropäolin (II, § 197, S. 128) oder Methylviolett gefärbtes Papier. Hierauf wird das Calciumtartrat in bleibeschlagenen Holzkästen in der Kälte mit Schwefelsäure zersetzt, und die Weinsäurelösung in Bleipfannen zur Krystallisation eingedampft. Die weitere Reinigung der Säure erfolgt in der Weise, dass man sie wieder in Calciumtartrat überführt.

In ähnlicher Art, wie der Weinstein, lässt sich auch die *Weinhefe* benutzen, welche sich nach der Hauptgärung des Weines, oft bis 5 pC davon betragend, als „flüssiges Geläger" absetzt und reich an Tartraten des Calciums und Kaliums zu sein pflegt. Dergleichen Abfälle bilden z. B. in Bordeaux unter dem Namen *Argol* ein gesuchtes Material für die Weinsäurefabriken, ist doch sogar die Verarbeitung von Weintrestern noch gewinnbringend.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte, selbst in siedendem Wasser unlösliche *Calciumtartrat* wird gut ausgewaschen, in bleiernen Kesseln mit Wasser angerührt und durch Schwefelsäure zerlegt:

$$C^4H^4O^6Ca + SO^4H^2 = SO^4Ca + C^4H^6O^6.$$

Die Weinsäurelösung wird concentrirt und durch Tierkohle in bleierne Krystallisationskästen filtrirt; von dem prächtigen Farbstoffe des roten Weinsteines bleibt die letzte Spur leicht in der Kohle zurück.

Die Weinsäure krystallisirt am schönsten aus einer Mutterlauge, welche Schwefelsäure enthält, überschreitet man aber die sehr geringe, hierzu dienliche Menge der letzteren, so veranlasst sie leicht eine Braunfärbung der Lösung. Dieser Übelstand lässt sich besser vermeiden, wenn die Eindampfung in Vacuumpfannen aus dickem Bleibleche vorgenommen wird. Man erhält so eine sehr reine, körnige Weinsäure, welche sich leicht in grössere Krystalle überführen lässt, und die Mutterlauge kann noch zweimal zur Krystallisation gebracht werden. Wenn sich dieselbe endlich färbt, so wird sie mit kohlensaurem Calcium gesättigt und das so erhaltene Calciumtartrat, wie oben angeführt, verarbeitet.

Die alljährlich dargestellte Menge Weinsäure übersteigt vermutlich 3 Mill. kg.

Zusammensetzung.	4 C	48	32
	6 H	6	4
	6 O	96	64
$CH(OH)COOH.CH(OH)COOH$		150	100

Eigenschaften. Die grossen, luftbeständigen Krystalle der Weinsäure, von 1.76 sp. Gew., gehören dem monoklinen Systeme an. Sie schmecken stark sauer und werden bei 0° gelöst von 0.869 Teilen Wasser, bei 15° von 0.756, bei 60° von 0.489 und bei 100° schon von 0.291 Teilen Wasser. In 2000 Teilen Wasser schmeckt die Säure kaum noch sauer. In wässerigen Auflösungen der Weinsäure stellt sich leichter Schimmelbildung ein, als bei Oxalsäure oder Citronsäure. Die Weinsäure löst sich auch in 2.4 Teilen Weingeist von 85 Gewichtsprocenten, in 36 Teilen absoluten Alcoholes, in 23 Teilen officinellen Äthers, weit weniger in reinem Äther.

Mischt man wässerige Weinsäurelösung mit überschüssigem Kalkwasser, so fällt flockiges, weinsaures Calcium nieder, welches bald Krystallform annimmt.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA.

Weinsäurelösung gibt mit neutralen Kaliumsalzen, am besten mit dem Acetate, einen krystallinischen Niederschlag von Bitartrat (§ 83), der auch bei grosser Verdünnung noch entsteht, wenn man Äther und Alcohol zusetzt.

Vorsichtig erhitzt, schmilzt die Weinsäure ohne sichtbare Veränderung bei 135° bis 140° zu einer nach dem Erkalten nicht krystallisirenden, durchsichtigen, sehr zerfliesslichen Masse von *Metaweinsäure*. Diese schmilzt schon bei 120°, gibt bei 140° bis 150° ohne Aufschäumen 6 pC Wasser ab und ist nun in die unkrystallisirbare *Diweinsäure* (Ditartrylsäure) verwandelt: $2\,C^4H^6O^6 = OH^2 + C^8H^{10}O^{11}$.
Metaweinsäure. Diweinsäure.

Gegen 180° tritt nochmals Wasserabspaltung ein; der bei sorgfältiger Arbeit kaum gefärbte Rückstand ist nicht geschmolzen, zeigt Neigung sich aufzublähen und bildet nach dem Erkalten eine pulverige, in Wasser nicht lösliche, kaum noch sauer schmeckende Masse von *Tartrelsäure* (Weinsäure-Anhydrid): $C^8H^{10}O^{11} = OH^2 + C^8H^8O^{10}$.
Diweinsäure. Tartrelsäure.

In Berührung mit Wasser gehen die drei durch Erhitzung aus der Weinsäure entstandenen Säuren, langsam in der Kälte, rasch in der Wärme, wieder in Weinsäure zurück.

Wird diese selbst oder die Tartrelsäure höherer Temperatur als 180° ausgesetzt, so tritt starke Braunfärbung und Entwickelung von CO^2 und Methan, CH^4 (Sumpfgas), ein. In der Retorte bleibt lockere Kohle und in der Vorlage sammelt sich saurer Teer, welcher Ameisensäure, Essigsäure, Methylalcohol, Aldehyd, Aceton, *Brenztraubensäure*, $CH^3\,CO\,COOH$ (ungefähr 3.6 pC vom Gewichte der Weinsäure), und *Brenzweinsäure*, $CH^3\,CH\begin{matrix}\nearrow COOH\\ \searrow CH^2\,COOH\end{matrix}$ (nur 0.8 pC) enthält.

Diese Zersetzungen gehen unter geringerer Färbung vor sich, wenn die gut getrocknete Weinsäure mit fein gepulvertem Bimsstein oder mit Platinschwamm der Destillation unterworfen wird. Bei der Verkohlung der Weinsäure macht sich derselbe Geruch bemerklich, wie bei gleicher Behandlung des Zuckers.

Übergiesst man die Weinsäure in der Kälte mit dem zehnfachen Gewichte Schwefelsäure von 1.845 sp. Gew., so erfolgt die Auflösung, selbst bei öfterem Schütteln, nur langsam. Hierbei macht sich weder Erhitzung, noch irgend eine augenfällige Veränderung bemerklich; im Gegensatze zu der Citronsäure (unten, § 207, S. 163) bleibt die Weinsäurelösung farblos und entwickelt kein Gas. Man darf sie aber nur auf 50° erwärmen, so wird sie braun, nicht gelb, gibt SO^2 aus und schwärzt sich gegen 70°, indem auch CO^2 in reichlicher Menge, zwar ohne Schäumen, entweicht. Die Temperatur, bei welcher dieses eintritt, wird erhöht, wenn man die Weinsäure mit weniger concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Auf dem Wasserbade erträgt die erstere z. B. eine Schwefelsäure von 1.4225 sp. Gew. ohne sich zu färben, doch zeigt sich bald eine Bräunung, wenn man die Weinsäure in dieser verdünnten Schwefelsäure bis zum Aufkochen erhitzt. — Es versteht sich, dass die geringsten Verunreinigungen mannigfaltiger Art übrigens schon in der Kälte Veranlassung zur Schwärzung geben können, wenn die Weinsäure mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird.

Weinsäure in 5 Teilen rauchender Salpetersäure gelöst, erstarrt auf Zusatz eines gleichen Volums Schwefelsäure zu *Nitroweinsäure*, $COOH.(CHONO^2)^2.COOH$, welche aus Alcohol krystallisirt, sich aber in wässeriger Lösung rasch zersetzt und dabei die gut krystallisirende, sehr beständige *Tartronsäure* liefert (vergl. II., S. 112).

In wässeriger Lösung dreht die Weinsäure die Polarisationsebene sehr stark nach rechts. Die gleiche Menge derselben, in Alcohol gelöst, wirkt weniger, in Methylalcohol gar nicht, während in Wasser aufgelöste Weinsäure-Salze verhältnismässig sehr viel stärker drehen. Viele sehr verschiedenartige Substanzen, welche man der Weinsäure zusetzt, erhöhen ihr Drehungsvermögen höchst auffallend.

Citronsäure unterscheidet sich in ihrem Verhalten zu Schwefelsäure und Salpetersäure, in ihrem optischen Verhalten, sowie in betreff der Einwirkung höherer Temperatur sehr auffällig von der Weinsäure.

Erhält man 6 bis 7 Teile Weinsäure mit 1 Teil Wasser zwei Tage lang in geschlossenem Gefässe auf 175°, so bedarf sie nachher $5^1/_2$ Teile Wasser von 20° zur Lösung und krystallisirt mit ganz veränderten Eigenschaften als *Traubensäure*, $C^4H^6O^6 + OH^2$, in grossen, schiefen Säulen des triklinen Systemes heraus. Auch bei manchen Processen der Färberei geht die Weinsäure in Traubensäure über, besonders in Berührung mit Chlorkalk und Aluminiumhydroxyd.

Lösungen der Traubensäure und ihrer Salze („Racemate") sind ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Wird 1 Teil dieser Säure mit Ammoniak und 1 Teil mit Natron gesättigt und beide Lösungen zusammen zur Krystallisation gebracht, so erhält man grosse Krystalle, $C^4H^4Na(NH)^4O^6$. Sucht man die am besten ausgebildeten aus und prüft sie in Bezug auf die Anordnung gewisser hemiëdrischer Flächen, so bemerkt man, dass diese letzteren bald links, bald rechts auftreten. Man kann die Krystalle auf diese Art in zwei gleiche Portionen teilen; indem man die auf der linken Seite abgestumpften Krystalle heraussucht, in Wasser löst, mit Bleinitrat fällt, das Bleitartrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eindampft, erhält man Krystalle von *Linksweinsäure*. Das gleiche Verfahren ergibt bei der Verarbeitung des rechtsseitig hemiëdrischen Racemates gewöhnliche Weinsäure, *Rechtsweinsäure*. Durch Lösungen der Linksweinsäure und ihrer Salze wird die Polarisationsebene soviel nach links abgelenkt, wie durch die gewöhnliche Weinsäure und ihre Salze nach rechts.

Giesst man die Auflösung von 1 Teil Linksweinsäure und die Lösung von 1 Teil gewöhnlicher (oder aus dem obigen Natrium-Ammonium-Salze gewonnener) Weinsäure in je 4 Teile Wasser zusammen, so krystallisirt unter starker Erwärmung Traubensäure heraus.

Prüfung. Die Auflösung der Weinsäure in 9 Teilen Wasser darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, auch dann nicht, wenn man die Säure zuvor vermittelst Natron neutralisirt hatte. Baryumnitrat und Ammoniumoxalat dürfen in der wässerigen Lösung der Weinsäure keine Niederschläge

erzeugen. Spuren von Schwefelsäure fehlen nur in der eigens gereinigten Weinsäure. Die beim Verbrennen der letzteren erhaltene Kohle darf nicht alkalisch reagiren.

Aus Weinsäurelösung wird durch überschüssiges Kalkwasser oder in neutralen Weinsäuresalzen durch Chlorcalcium krystallinisches, unlösliches Calciumtartrat, $C^4H^4O^6Ca + 4OH^2$, gefällt, welches sich in Natronlauge löst, beim Kochen ausscheidet und in der Kälte wieder löst.

Wird Weinsäurelösung oder ein in Essigsäure gelöstes Tartrat mit essigsaurem Kalium versetzt, solange ein Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit hierauf mit doppelt soviel Alcohol verdünnt, so fällt alle Weinsäure als saures Tartrat, $C^4H^5O^6K$ (Weinstein), nieder, sofern nicht etwa Borsäure zugegen ist. Das Filtrat gibt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Waren der Weinsäure andere Säuren beigemischt, so würden die meisten nunmehr unlösliches Bleisalz liefern, so z. B. kann die Citronsäure auf diese Weise vollständig ausgefällt und alsdann durch Schwefelwasserstoff frei gemacht werden.

Löst man 1 Mol. Weinsäure = 150, in Gramm ausgedrückt, in Wasser zum Volumen von 1 Liter, so bedarf 1 ccm dieser Flüssigkeit zur Sättigung 2 ccm Normalalkalilösung, weil die Weinsäure zweibasisch ist. 0.75 g Weinsäure müssen demnach mit 10 ccm eine neutrale Flüssigkeit liefern. Die Farbenänderung der hierbei benutzten Lackmustinctur oder Phenolphtaleïnlösung (S. 127) lässt sich scharf wahrnehmen (vergl. bei Citronsäure, § 207 und bei Weinstein, § 83).

Gypswasser erzeugt in der Weinsäure keinen Niederschlag, wohl aber würde ein solcher hervorgerufen, wenn dieselbe *Oxalsäure* oder *Traubensäure* enthielte. Traubensaures Calcium, $C^4H^4O^6 + 4OH^2$, ist weit weniger löslich, als die entsprechenden Salze der Weinsäure und der Linksweinsäure.

Da sich die Weinsäure (siehe S. 157) in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne Färbung auflöst, Citronsäure aber eine Gelbfärbung (§ 207, S. 163) hervorruft, so kann man vermittelst Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. schon einige

wenige Procente *Citronsäure* in der Weinsäure erkennen. Absichtlich wird allerdings ein solcher Zusatz nicht leicht gemacht werden; denn nur höchst selten, wie z. B. im Jahre 1885, steht vorübergehend der Preis der Citronsäure niedriger, als derjenige der Weinsäure.

Geschichte. Der Weinstein ist schon im Altertume bemerkt und gelegentlich zur Darstellung von Pottasche verwendet worden. Statt Faex vini (τρύξ οἴνου) wurde etwa seit dem XI. Jahrhunderte für den Weinstein die angeblich arabische Bezeichnung Tartarum oder Tartarus üblich und allmählich sogar zu einem allgemeineren Begriffe erhoben, indem vorzüglich eine Anzahl anderer aus demselben oder aus Pottasche zu gewinnender Salze „Tartarus" genannt wurden. So z. B. Tartarus vitriolatus, Tartarus regeneratus, Sal tartari (Kaliumcarbonat).

MARGGRAF zerlegte 1764 den Weinstein vermittelst Kalk und wies nach, dass in ersterem Alkali enthalten sei.

SCHEELE zersetzte 1769 das Calciumtartrat mit Schwefelsäure, gab die Eigenschaften der Weinsäure an und fand sie auch sonst im Pflanzenreiche, z. B. in den Tamarinden. Nach dem damaligen Sprachgebrauche hiess sie *Sal essentiale Tartari.*

Schon seit 1819 bemerkte man in der Weinsäurefabrik von KESTNER in Thann im Ober-Elsass die *Traubensäure*, wie L. GMELIN 1829 die „Vogesensäure" zu benennen vorschlug. Nachdem BERZELIUS gezeigt hatte, dass sie procentisch gleich zusammengesetzt ist, wie die Weinsäure, stützte derselbe 1830 hierauf den Begriff der Isomerie.

PASTEUR entdeckte 1849, dass die Traubensäure in die oben erwähnten, optisch entgegengesetzten Weinsäuren zerlegt werden kann. Durch Erhitzen von weinsaurem Cinchonin erhielt er 1853 traubensaures Cinchonicin. CARLET stellte 1861 Traubensäure dar durch Behandlung von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mit Salpetersäure. JUNGFLEISCH zeigte 1872, dass befeuchtete Weinsäure bei 175° grösstenteils in Traubensäure übergeht, und machte es 1877 höchst wahrscheinlich, dass letztere

im Laufe der Weinsäurefabrication durch den Einfluss höherer Temperatur, besonders auch bei Gegenwart von Thonerde, aus der Weinsäure gebildet wird.

§ 207. Citronsäure. — Acidum citricum.

Vorkommen. Citronsäure und ihre Kalium- umd Calciumsalze finden sich in sehr vielen Pflanzen in erheblicher Menge, namentlich auch in unreifen Früchten; sie ist häufig begleitet von Äpfelsäure oder Weinsäure. Fast nur Citronsäure ist enthalten in den Früchten von *Ribes rubrum*, *Vaccinium Vitis Idaea* und *V. Oxycoccos*, ganz besonders rein und reichlich in Citrus-Früchten, namentlich in denjenigen der Limone, *Citrus Limonum* Risso.

Darstellung. Das Material zur Gewinnung der Citronsäure liefern in Sicilien und Calabrien die unreif abfallenden oder sonst nicht verkäuflichen Limonen, welche zuerst zur Darstellung des ätherischen Öles benutzt werden. 2800 Stück geben dann beim Pressen durchschnittlich 100 kg Saft, worin im November ungefähr 5.4 kg, im April jedoch nur 3.6 kg freier Citronsäure, ($C^6H^8O^7OH^2$), vorhanden sind. Nur eine kleine Menge, bis 9 pC der gesamten Säure, ist in Form von Salzen im Safte enthalten und von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, auch wohl Aconitsäure, kommen noch weit geringere Mengen darin vor. Im Safte der besten, völlig ausgebildeten Limonen steigt die freie Säure bis zu 9 pC, wobei die gebundene Säure zugleich abnimmt. Nicht viel weniger, im Durchschnitte gegen 8 pC, beträgt die Citronsäure im Safte der Limette, der Frucht von *Citrus Limetta* Risso, welche auf der westindischen Insel Montserrat cultivirt wird. Der Saft dieser Frucht, „Lime" der Engländer, ist haltbarer, als der Limonensaft, welcher mehr Zucker und Schleim enthält. Die Bergamoten und noch andere Citrusfrüchte bleiben immer ärmer an Citronsäure, als die oben genannten Arten.

Messina, einer der Hauptplätze für den Limonensaft, versendet davon jährlich über 1 Million kg. Man beschränkt sich

in Süditalien darauf, den Saft bis zu ungefähr $^1/_{10}$, d. h. zum sp. Gew. 1.240, einzukochen und nach England und Frankreich auszuführen. Er wird dort erwärmt, mit Kreide und zuletzt mit Ätzkalk gesättigt, wodurch man das Salz $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4OH^2$ als dichten, krystallinischen Niederschlag erhält, der weniger in heissem, als in kaltem Wasser löslich ist. Er wird mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Überschusse in der Wärme zersetzt, die Auflösung der Citronsäure auf freiem Feuer in bleiernen Gefässen bis zu 1.18 sp. Gew. concentrirt, mit Kohle entfärbt und hierauf im Wasserbade unter Beihülfe des luftverdünnten Raumes soweit verdampft, dass beim Erkalten Krystalle anschiessen.

In San Francisco wird Limonensaft von den Sandwich-Inseln und den Gesellschaftsinseln auf Citronsäure verarbeitet.

Zusammensetzung.

	a) wasserfreie,			b) wasserhaltige		
	6 C	72	37.5		Säure:	
	8 H	8	4.2	$C^6H^8O^7$	192	91.4
	7 O	112	58.3	OH^2	18	8.6
$CH^2CO\,OH$						
$C(OH)$						
$CO\,OH$	. .	192	100.0		210	100.0
$CH^2CO\,OH$						

Eigenschaften. Die Säure b) bildet grosse Krystalle des rhombischen Systems von 1.617 sp. Gew., welche in feuchter Atmosphäre oberflächlich zerfliessen und im Wasserbade, auch in der Kälte über Schwefelsäure, ihr Krystallwasser langsam abgeben. Die im Wasserbade getrockneten Krystalle sintern dabei ein wenig zusammen und nehmen stellenweise eine gelbliche Färbung an. Der Luft ausgesetzt, eignet sich die entwässerte Säure das Krystallwasser nicht wieder an.

Dampft man die wässerige Lösung der Citronsäure bei Siedetemperatur ein, so scheidet sie sich wasserfrei aus. Die gewöhnlichen, wasserhaltigen Krystalle verflüssigen sich nur zum geringen Teile, wenn man sie in einem geschlossenen Rohre im siedenden Wasser anhaltend erhitzt; vollständige

Schmelzung erreicht man erst bei 135°. Beim Erkalten krystallisirt wasserfreie Säure, und eine gesättigte, oder wohl übersättigte Lösung derselben bleibt flüssig und krystallisirt nicht wieder.

Mit 2 Teilen Wasser bildet die Säure a) bei 15° unter Kälteerzeugung eine syrupdicke, stark und rein sauer schmeckende Flüssigkeit; bei Verdünnung mit Wasser erfolgt eine geringe Zusammenziehung. Zur Auflösung der Säure b) genügt weniger als das gleiche Gewicht Wasser von 15° und noch weniger heisses Wasser. Der Geschmack der Lösungen ist eben noch wahrnehmbar, wenn sie in 1000 Teilen 1 Teil Säure enthalten. Verdünnte Auflösungen schimmeln leicht.

Citronsäure löst sich in gleichviel Weingeist von 90 Volumprocenten, in 1.3 absolutem Alcohole, in 48 reinem Äther; diese Auflösungen drehen die Polarisationsebene ebensowenig wie die wässerigen.

Die Citronsäure lässt sich bei gelinder Erwärmung ohne Färbung oder Geruchsentwickelung schmelzen. Erst von 165° ab tritt Wasserabspaltung und in höherer Temperatur weitere Zersetzung unter Bräunung, zuletzt unter Verkohlung ein.

Übergiesst man Krystalle der Citronsäure bei 0° bis 10° mit 3 Teilen Schwefelsäure von 1.845 sp. Gew., so macht sich weder Temperaturerhöhung noch Gasentwickelung bemerklich, doch färbt sich das Gemisch im Laufe weniger Stunden schön gelb. Wenn man fleissig schüttelt, so löst sich die Citronsäure auf und bei ungefähr 10° beginnt eine langsame Entwickelung von Kohlendioxyd einzutreten, wenn man die Auflösung kräftig schüttelt. Die Gasentwickelung lässt aber sehr bald nach, kann jedoch durch heftiges Schütteln während mehrerer Monate immer wieder hervorgerufen werden.

Erwärmt man die Citronsäure mit dem doppelten Gewichte Schwefelsäure auf 50°, so tritt die Gelbfärbung und die Gasentwickelung sehr bald auf. Nach sehr anhaltender Erwärmung auf dem Wasserbade nimmt die Auflösung der Citronsäure braunrote Farbe an und beginnt auch Schwefeldioxyd aus-

zugeben. Die Citronsäure unterscheidet sich daher in ihrem Verhalten zu Schwefelsäure sehr bestimmt von der Weinsäure (§ 206, S. 157).

Die Gelbfärbung der Citronsäure wird bei Wasserbadwärme noch rasch hervorgerufen durch Schwefelsäure von nur 1.4225 sp. Gew. (bei 15°), nicht aber durch Schwefelsäure, welche bis zu 1.114 sp. Gew. verdünnt ist. Weinsäure wird durch Schwefelsäure von 1.4225 sp. Gew. bei 90° nicht gefärbt.

Durch die Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd geht die Citronsäure unter obigen Umständen wahrscheinlich in Itaconsäure über: $C^6H^8O^7 = OH^2 + CO^2 + C^5H^6O^4$. Die Itaconsäure, $CH^2=C\begin{matrix}CO\,OH\\CH^2\,CO\,OH\end{matrix}$, kann auch erhalten werden, indem man Citronsäure mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser auf 160° erhitzt.

Erwärmt man die Citronsäure auf dem Wasserbade vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure nur, bis eben Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd zu entweichen beginnt, kühlt ab und setzt allmählich Wasser zu, so erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbreie von Acetondicarbonsäure, neben welcher auch Ameisensäure gebildet wird:

$$\begin{matrix}CH^2\,CO\,OH\\C\begin{matrix}OH\\CO\,OH\end{matrix}\\CH^2\,CO\,OH\end{matrix} = H.COOH + \begin{matrix}CH^2.CO\,OH\\|\\C-O\\|\\CH^2.CO\,OH\end{matrix}$$

Die Lösung der Acetondicarbonsäure wird auf Zusatz von Eisenchlorid violett. Lässt man die Erwärmung der Citronsäure mit Schwefelsäure von 1.845 sp. Gew. auf dem Wasserbade längere Zeit andauern, so zerfällt die Acetondicarbonsäure in Kohlendioxyd und *Aceton*, $CH^3.CO.CH^3$, welches letztere auch noch durch manche andere Reactionen aus der Citronsäure erhalten werden kann. Das bei 56° siedende Aceton (I., § 63, S. 233) lässt sich abdestilliren und an seinem Geruche oder mittelst der sehr empfindlichen, § 186, S. 85, erwähnten Reaction bestimmt erkennen, da es sich zu Nitroprussid ähnlich verhält, wie das Aldehyd.

In Citronsäurelösung, welche durch Ammoniak neutralisirt ist, erzeugt essigsaures Baryum einen amorphen Niederschlag, der bei längerer Erwärmung mit einem Überschusse des Fällungsmittels in schwere Krystallkörner $(C^6H^5O^7)^4Ba^6 + 7\,OH^2$ übergeht, worin sämtliche Citronsäure enthalten ist.

Durch Kalkwasser, welches mit siedendem Wasser (siehe § 20) bereitet war, wird in der kalten Lösung von Citronsäure oder von Citraten kein Niederschlag erzeugt; bei grossem Überschusse von Kalkwasser scheidet sich nach sehr lange anhaltendem Kochen Calciumsalz aus, das beim Erkalten grösstenteils wieder verschwindet. Sättigt man Citronsäurelösung mit Ammoniak und fügt viel Chlorcalcium zu, so entsteht erst beim Kochen ein Niederschlag.

So beständig auch die Citronsäure für sich ist, so hält sie sich doch bei längerer Aufbewahrung der Limonen oder Citronen in denselben nicht und erleidet auch im ausgepressten Safte derselben allmählich Zersetzung.

Bei rascher Erhitzung an der Luft verkohlt die Citronsäure mit einem besonderen Geruche, welcher z. B. von dem bei Verkohlung der Weinsäure oder Äpfelsäure auftretenden Geruche abweicht.

Wird Citronsäure mit ungefähr dem dreifachen Gewichte Ammoniak (0.96 sp. Gew.) während eines halben Tages auf 120° bis 200° erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich. Im geschlossenen Glase hält sich diese jahrelang unverändert, nimmt aber in offener Schale nach einigen Stunden, besonders im Lichte, schön grüne, dann grünblaue Farbe an und lässt dunkelgrünliche Kryställchen von Wetzsteinform in geringer Menge fallen. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet die gefärbte Flüssigkeit bei 100° auf Glastafeln zu einem grünen, schmierig bleibenden Firnisse ein. Der gefärbte Stoff ist in Wasser reichlich löslich, wenig in Alcohol, nicht in Äther und Benzol; er entsteht auch schon bei Anwendung weniger Centigramme Citronsäure, selbst dann, wenn weit grössere Mengen von Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure zugegen sind.

Dieses Verhalten der Citronsäure kann zu ihrer Erkennung dienen, wenn sie in nicht allzu unreiner Form vorliegt; aus Fruchtsäften z. B. muss sie zuvor vermittelst Bleiacetat ausgeschieden werden, nachdem die Säfte mit absolutem Alcohol geklärt worden sind. Wenn man die Citronsäure mit dem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre während einiger Wochen auf dem Wasserbade liegen lässt, so wird die Flüssigkeit nachher bei langsamer Verdunstung aus offener Schale rein und stark blau. Es scheint, dass es sich bei dieser merkwürdigen Reaction um die Bildung von Amidverbindungen handelt. Man kann durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Citronsäureamid Citrazinsäure, $C^6H^5NO^4$, erhalten, welche sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe löst.

Prüfung. Von einer Lösung, welche 210 g Citronsäure im Liter enthält, wird 1 ccm gesättigt durch 3 ccm Normalnatronlösung, da die Säure dreibasisch ist; 0.70 g Citronsäure verlangen also 10 ccm Normalalkali. Wäre Weinsäure der Citronsäure beigemengt, so würden 0.70 g des Gemisches die 10 ccm Normalalkali nicht zu neutralisiren vermögen, weil 0.70 g Weinsäure (siehe diese) nur 9.8 ccm beanspruchen. Diese Unterschiede sind zu gering und auch die Farbenübergänge beim Titriren von Citronsäure, die z. B. mit Lackmus gefärbt ist, zu wenig scharf, als dass auf diesem Wege mit Leichtigkeit sichere Resultate zu erlangen wären. Dieses gelingt aber, wenn man die Natronlösung mit Phenolphtaleïn rot färbt.

Schwefelsäure würde sich in der wässerigen Auflösung (1 Citronsäure, 9 Wasser) auf Zusatz von Baryumnitrat durch eine Trübung verraten. *Calcium* wird in der Säurelösung vermittelst Ammoniumoxalat erkannt. Die mit Ammoniak neutralisirte Citronsäurelösung würde mit Gypswasser eine Trübung geben, wenn die giftige *Oxalsäure* zugegen wäre; Schwefelwasserstoff würde die betreffenden *Schwermetalle* anzeigen. Um auf *Weinsäure* zu prüfen, zerreibt man 1 g Citronsäure mit 10 g reiner Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. in einem vermittelst Schwefelsäure gereinigten Mörser und bringt die Lösung

in ein ebenso gereinigtes Proberohr, welches man mindestens während einer Stunde einer Temperatur von 90° bis 100° aussetzt. Die Citronsäurelösung nimmt hierbei gelbe Farbe an, wird aber dunkelbraun, sowie ihr ein halbes Procent oder mehr Weinsäure beigemengt war. Dass übrigens eine solche Schwärzung oder Bräunung auch durch andere Verunreinigungen veranlasst werden kann, versteht sich.

Theoretische Gesichtspuncte. In der Citronsäure sind 3 H durch Metall vertretbar, das H des Hydroxyls nur durch gewisse einwertige Atomgruppen, z. B. Acetyl C^2H^3O oder Äthyl. Es gibt demnach drei Reihen von Citraten:

1) solche von der Formel $C^6H^5O^7\left\{\begin{matrix}M\\H\\H\end{matrix}\right.$

2) nach der Formel $C^6H^5O^7\left\{\begin{matrix}M\\M\\H\end{matrix}\right.$ gebildete

3) neutrale, von der Zusammensetzung $C^6H^5O^7\left\{\begin{matrix}M\\M\\M\end{matrix}\right.$

Mit Kali geschmolzen gibt die Citronsäure Oxalat und Acetat; ihre Formel lässt sich in der That in Oxalsäure und Essigsäure zerlegen, wenn Wasseraufnahme vorausgeht:

$$OH^2 + C^6H^8O^7 = CO\,OH.CO\,OH + 2\,(CH^3.CO\,OH)$$

Citronsäure. Oxalsäure. Essigsäure.

Die Citronsäure steht an der Spitze einer Gruppe von Säuren, deren Beziehungen durch folgende Formeln ersichtlich sind:

a) $C^6H^8O^7$ Citronsäure, dreibasisch $= C^3H^5O\,(CO\,OH)^3$
b) $C^6H^8O^6$ Tricarballylsäure „ $= C^3H^5\,(CO\,OH)^3$
c) $C^6H^6O^6$ Aconitsäure „ $= C^3H^3\,(CO\,OH)^3$
d) e) f) $C^5H^6O^4$ {Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure} zweibasisch $= C^3H^4\,(CO\,OH)^2$

Tricarballylsäure $\begin{matrix}CH^2.CO\,OH\\|\\CH.\,CO\,OH\\|\\CH^2\;\;CO\,OH\end{matrix}$ kommt neben Citronsäure

und Aconitsäure in geringer Menge im Safte der Runkelrüben vor. *Aconitsäure* $\begin{matrix} CH^2\,CO\,OH \\ | \\ C\,CO\,OH \\ \| \\ CH\,CO\,OH \end{matrix}$ ist im Kraute von Aconitum und Adonis als Calciumsalz reichlich vorhanden und entsteht bis zu etwa 30 pC, wenn entwässerte Citronsäure auf 175° erhitzt oder mit Bromwasserstoff anhaltend gekocht wird; sie ist im Gegensatze zur Citronsäure leicht löslich in Äther. Durch Natriumamalgam wird die Aconitsäure in Tricarballylsäure übergeführt.

Wird Citronsäure etwas höher erhitzt, als zur Bildung von Aconitsäure erforderlich ist, so entstehen unter Verkohlung CO^2, Aceton, *Citraconsäure*, Citraconsäure-Anhydrid $C^5H^4O^3$ und Xeronsäure-Anhydrid $C^6H^{10}(CO.CO)O$. Itaconsäure tritt vorzüglich auf, wenn Citronsäure anhaltend mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 180° erhitzt wird. In die erst bei 202° schmelzende *Mesaconsäure* wird die Citraconsäure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure bei 100° oder durch rauchende Salzsäure bei 120° übergeführt. Mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht nehmen die Säuren d, e und f Wasserstoff auf und liefern Pyroweinsäure $C^5H^8O^4$ oder mit derselben isomere Säuren.

Wird Citronsäure mit Salzsäure auf 200° erhitzt, so entsteht Diconsäure $C^7H^8O^2(CO\,OH)^2$:

2 Molecüle Citronsäure . . .	$2(C^6H^8O^7) = C^{12}H^{16}O^{14}$
verlieren hierbei . . .	$2\,CO^2$, CO und $3\,OH^2 = C^3\ H^6\ O^3$
so dass Diconsäure	$C^9\ H^{10}O^6$

übrig bleibt.

Geschichte. Hermann Boerhaave in Leiden scheint zuerst (vor 1732) die stark sauren Eigenschaften des Limonensaftes in seiner Wirkung auf Metalle näher beachtet zu haben. Die Eigentümlichkeit der Citronsäure selbst wurde 1776 von Retzius nachgewiesen, doch stellte erst Scheele 1784 dieselbe krystallisirt dar. Durch Dumas und Liebig wurde seit 1837 die Lehre von den mehrbasischen Säuren hauptsächlich auf die

Citronsäure gestützt. Um die gleiche Zeit beschäftigte sich Baup mit den durch Wasserabspaltung und Kohlensäureaustritt aus der Citronsäure entstehenden oben genannten Säuren. 1880 ist die künstliche Darstellung der Citronsäure ausgeführt worden.

§ 208. Milchsäure. — Acidum lacticum.

Vorkommen. Milchsäure und ihre Salze sind nicht unzweifelhaft in lebenden Pflanzen aufgefunden worden, treten aber sehr häufig bei der Gärung und Fäulnis verschiedenartigster Stoffe vegetabilischen Ursprunges auf. So z. B. in Lohbrühe, Sauerkraut, eingemachten Früchten, in Opium, in Extracten, in saurem Kleister und verdorbenem Weine, im Spülicht, in Rückständen der Weingeistfabrication. Die in tierischen Flüssigkeiten sehr verbreitete Milchsäure ist nicht die gleiche, wie die künstlich dargestellte, hiernach beschriebene Milchsäure.

Bildung. Die Kohlehydrate, sowohl diejenigen der Gruppe $C^{12}H^{20}O^{10}$, wie Gummi und Stärke, als auch die der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ angehörigen (Rohrzucker, Milchzucker), gehen leicht in Traubenzucker über, dessen Formel, $C^6H^{12}O^6$, procentisch der Zusammensetzung der Milchsäure entspricht. Durch Gärung, besonders bei Gegenwart von Basen, liefern alle eben genannten Stoffe in einer Wärme von 40° bis 50°, unter Mitwirkung microscopischer Pilze, leicht Milchsäure. Bei niedrigerer Temperatur entstehen mehr Alcohol, Essigsäure und Propionsäure, bei höherer dagegen leicht Buttersäure.

Milchsäure wird auch gebildet, wenn man Rohrzuckerlösung mit Baryumhydroxyd auf 150° erhitzt, ferner durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Invertzucker.

Das *Alanin*, $CH^3.CH(NH^2).COOH$, die Amidosäure der Milchsäure, kann durch salpetrige Säure in gewöhnliche Milchsäure übergeführt werden. Alanin erhält man in neutralen

Krystallen, wenn Aldehydammoniak mit Cyanwasserstoff und Salzsäure eingedampft wird:

$$\underset{\text{Aldehydammoniak.}}{C^2H^4ONH^3} + HCN + OH^2 + HCl = \underset{\text{Salmiak.}}{NH^3HCl} + \underset{\text{Alanin.}}{C^3H^7NO^2}$$

$$C^3H^7NO^2 + NO^2H = 2N + OH^2 + \underset{\text{Milchsäure.}}{C^3H^6O^3}$$
Salpetrige Säure.

Von der Propionsäure $C^3H^6O^2$ unterscheidet sich die Milchsäure durch Mehrgehalt eines Atoms O und lässt sich von derselben in folgender Art ableiten. Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium (§ 185) mit Cyankalium entsteht Cyanäthyl: $SO^4C^2H^5K + CNK = SO^4K^2 + C^2H^5CN$.

Letzteres wird durch Kalilauge in Propionsäuresalz übergeführt: $C^2H^5CN + KOH + OH^2 = NH^3 + \underset{\text{Kaliumpropionat.}}{C^2H^5.COOK}$

Aus diesem wird die bei 139° siedende Propionsäure $CH^3.CH^2.COOH$ abgeschieden und bromirt. Das Silbersalz der Brompropionsäure liefert mit Wasser gekocht gewöhnliche Milchsäure:

$$CH^3.CHBr.COOAg + OH^2 = AgBr + CH^3.CHOH.COOH.$$

Hiernach stellt sich diese als *Äthylidenmilchsäure* dar.

Aus käuflichem Fleischextracte erhält man *Paramilchsäure* von gleicher Structur wie die obige gewöhnliche Milchsäure oder Gärungsmilchsäure; die erstgenannte Säure dreht aber die Polarisationsebene nach rechts, die Lösungen ihrer Salze nach links, während der gewöhnlichen Milchsäure das Drehungsvermögen abgeht.

Neben der Paramilchsäure kommt im Muskelfleische eine dritte, ebenfalls nicht drehende Milchsäure (Fleischmilchsäure) vor, welche als *Äthylenmilchsäure*, $OH.CH^2.CH^2.COOH$, zu betrachten ist.

Darstellung. Die gewöhnliche Milchsäure, *Äthylidenmilchsäure* oder *Oxypropionsäure*, gewinnt man durch Gärung des Zuckers. Man verteilt 100 g faulenden Käses und 1200 g Zinkoxyd in 4 Litern saurer Milch und fügt 3 kg Rohrzucker oder Milchzucker, in 17 Litern heissen Wassers gelöst, bei. Nimmt

man Rohrzucker, so setzt man noch 15 g Weinsäure zu, um ihn zu invertiren: $C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2 = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6$.

Die beiden Umwandlungsproducte des Rohrzuckers, Traubenzucker und Invertzucker (Fruchtzucker), gehen leicht in Milchsäure über. Nach häufigem Umrühren des Gemisches verdickt es sich bei 40 bis 45° im Laufe einer Woche durch Bildung von milchsaurem Zink, begleitet von Mannit. Man löst die Masse durch Aufkochen und erhält beim Erkalten des Filtrates kleine Säulen des Zinksalzes (I., § 114, S. 448).

Das Zinklactat kann man rascher erhalten, wenn man 500 g Rohrzucker mit 250 g Wasser und 4 g Schwefelsäure (1.885 sp. Gew.) drei Stunden lang auf 50° erwärmt, und hierauf sehr allmählich 400 ccm starke Natronlauge (1.69 sp. Gew.) zumischt, indem man die Flüssigkeit kühl hält. Zuletzt erwärmt man sie auf 60 bis 70°, bis eine zum Sieden gebrachte Probe in alkalischem Kupfertartrat (§ 239) keine Ausscheidung von Kupferoxydul mehr hervorruft. Alsdann giesst man soviel Schwefelsäure zu, als zur Sättigung des Natrons der Rechnung nach erforderlich ist; die Schwefelsäure wird zuvor durch Zusatz von je 4 Teilen Wasser auf 3 Teile Schwefelsäure verdünnt. Indem man die Flüssigkeit stark abkühlt und einen Glaubersalz-Krystall hineinwirft, führt man die Ausscheidung von Natriumsulfat herbei, welcher man einen Tag Zeit gönnt. Der Rest desselben scheidet sich ab, wenn man die Flüssigkeit mit Weingeist verdünnt. Das alcoholische Filtrat wird in zwei Hälften geteilt, die erste in der Wärme mit Zinkcarbonat neutralisirt und sogleich der zweiten Hälfte beigefügt. Aus dieser sauren Flüssigkeit krystallisirt das Zinklactat besser als aus einer neutralisirten Auflösung.

Das Lactat löst man bei Siedehitze im zehnfachen Gewichte Wasser und krystallisirt das in der Kälte angeschossene Salz nochmals um. Das hinlänglich gereinigte Zinklactat löst man endlich wieder bei Siedehitze in 10 Teilen Wasser und zersetzt es durch Schwefelwasserstoff. Man erhält in dieser Weise eine Auflösung von Milchsäure, welche man eindampft, bis sie nach dem Erkalten durch ausgeschiedenen Mannit brei-

artig wird. Die Milchsäure wird nun mit möglichst wenig kaltem Wasser aufgenommen, nochmals auf dem Wasserbade concentrirt, dann mit Äther geschüttelt, welcher nur die Milchsäure auflöst und sie nach der Verdampfung des Äthers zurücklässt. Die geringen Mengen Wasser, welche nun noch in der Milchsäure enthalten sein können, lassen sich durch längeres Erwärmen derselben entfernen, wenn sie in dünner Schicht der Wasserbadtemperatur ausgesetzt wird. Es tritt aber sofort auch Anhydridbildung ein, so dass man schliesslich nicht reine Säure $C^3H^6O^3$, sondern Gemenge derselben und der Anhydride $C^6H^{10}O^5$ und $C^6H^8O^4$ mit einem Hydrate $C^3H^6O^3 + OH^2$ erhält.

Zusammensetzung der Milchsäure.

	3 C	36	40.0
	6 H	6	6.7
	3 O	48	53.3
$CH^3\,CH\,(OH)\,CO\,OH$		90	100.0

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift erhaltene Präparat ist ein farbloser, geruchloser, stark sauer schmeckender, Wasser anziehender Syrup von 1.22 sp. Gew., welcher sich nicht ohne Veränderung destilliren lässt, obwohl bei der Destillation von wässeriger Milchsäure ein wenig der letzteren ohne Zersetzung mit übergeht und selbst bei längerem Verweilen von Milchsäure zwischen zwei Glasschalen im Wasserbade die obere sich mit sauren Tropfen beschlägt. Mit der wasserfreien Milchsäure sind Wasser, Alcohol, Äther, kalte concentrirte Schwefelsäure in allen Verhältnissen mischbar. In Petroleum, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst sich die Milchsäure nicht. In offener Schale erhitzt, brennt sie mit blasser Flamme eine Zeit lang fort und hinterlässt zuletzt eine nicht sehr schwer verbrennliche Kohle.

Vorsichtig in der Retorte erhitzt, wird die Milchsäure dünnflüssig, gibt bei 130° Wasser ab, das ein wenig Säure mitführt, und lässt einen gelblichen, bitteren, amorphen Rückstand, *Dilactylsäure*, deren Bildung aber schon wenige Grade über 100°, ja sogar in einer wasserentziehenden Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Dieser Körper, $C^6H^{10}O^5$, entsteht aus zwei Molecülen der Säure, welche nach

Art der Esterbildung zu einem Milchsäure-Lactylester zusammentreten. Durch weitere Erhitzung, bis 150°, zumal in einem trockenen Luftstrome, wird nochmals Wasser abgelöst und *Lactid*, $CH^3.CH\begin{smallmatrix}O.CO\\CO.O\end{smallmatrix}CH.CH^3$ gebildet, welches in Krystallblättchen sublimirt. In Berührung mit Wasser gehen sie allmählich wieder in Milchsäure, mit Alkalien sofort in Lactat über, ebenso auch die Dilactylsäure.

Mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Milchsäure bei 130° langsam in Aldehyd und Ameisensäure: $C^3H^6O^3 = CH^3CHO + H.COOH$. Durch Salpetersäure wird die Milchsäure zu Oxalsäure oxydirt, durch Chromsäure oder Übermangansäure zu Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlendioxyd.

Prüfung. Mit dem gleichen Volum Schwefelsäure (1.840 sp. Gew.) lässt sich die Milchsäure ohne bemerkbare Veränderung mischen, sofern man abkühlt. Unterbleibt dieses, so erwärmt sich die Flüssigkeit, beginnt bei ungefähr 40° braun zu werden und Kohlenoxydgas, ohne SO^2, auszugeben; selbst bei völliger Verkohlung fehlt letzteres. Auf Calcium, Zink und Oxalsäure wird die Milchsäure nach den gewöhnlichen analytischen Methoden geprüft. Wassergehalt verrät sich durch zu niedriges specifisches Gewicht. Bei der Milchsäure-Gärung treten ausser Mannit auch Essigsäure und Buttersäure auf; die beiden letzteren lassen sich durch Reinigung des Zinklactates beseitigen, teilen sonst aber der Milchsäure einen besonders in der Wärme deutlichen Geruch mit. Mannit, Zucker, Glycerin, Weinsäure würden sich nicht klar mit Äther mischen, was aber auch bei wasserhaltiger Milchsäure der Fall wäre. Sehr geringe Mengen Weinsäure oder Traubenzucker sind an den bei diesen Substanzen angegebenen Reactionen zu erkennen.

Da das Zinksalz in siedendem Weingeiste (0.810 sp. Gew.) unlöslich ist, so kann man auch die Säure mit überschüssigem Zinkoxyde eindampfen und den Rückstand mit Weingeist auskochen. Nach der Verdunstung des Filtrates würden Mannit,

Glycerin u. s. w. zurückbleiben. Endlich muss sich die Milchsäure auch ohne Rückstand verbrennen lassen.

Geschichte. Die Säuerung der Milch wurde früher der Essigsäure zugeschrieben. Aus SCHEELE's Versuchen (1780) ging schon die Eigentümlichkeit der Milchsäure hervor. VOGEL wies 1818 nach, dass die 1813 von BRACONNOT in Reiswasser, Rübensaft u. s. w. beobachtete Säure mit derjenigen aus der Milch übereinstimme. Nach vielfachen Erörterungen wurde 1832 durch LIEBIG und durch MITSCHERLICH die Eigenartigkeit der Milchsäure, 1863 bis 1873 besonders durch WISLICENUS ihre Constitution festgestellt.

BERZELIUS fand 1808 Milchsäure in der Flüssigkeit der Muskeln und 1813 in anderen tierischen Säften.

XXIX. Fett.

§ 209. Fette.

Die Fette sind die in Pflanzen und Tieren vorhandenen Propenylester (Glycerylester) gewisser Säuren, welche als Fettsäuren im weitesten Sinne zusammengefasst werden. Das Glycerin, $C^3H^5(OH)^3$, der Propenylalcohol, besitzt drei alcoholische Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff in den Fetten durch Säurereste vertreten ist. Immer sind die Stellen aller drei Wasserstoffatome, und zwar stets durch den Rest einer und derselben Fettsäure besetzt. Es ist kein Fall bekannt, wo es anders wäre. Dagegen scheint in der Natur niemals ein derartiger Ester allein vorzukommen, sondern stets Gemenge mehrerer solcher, wenn auch in manchen Fetten einer der Ester bei weitem vorherrscht.

Die Fettsäuren gehören hauptsächlich vier verschiedenen Reihen an. In den flüssigen Pflanzenfetten ist der Ester der *Ölsäure* oder Oleïnsäure vorhanden, deren Zusammensetzung der Formel $C^nH^{2n-2}O$ entspricht. Dieser Reihe (siehe § 210)

der Ölsäure gehören auch Säuren an, welche nicht aus Fetten gewonnen werden können. Die Formel $C^nH^{2n}O^2$ drückt die Zusammensetzung der *Fettsäuren* im engeren Sinne aus; darunter hauptsächlich Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, auch wohl Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure, deren Propenylester in den Fetten am meisten verbreitet sind. Drittens entspricht die *Leinölsäure* (wahrscheinlich) der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-8}O^2$, und viertens endlich die nur aus dem Ricinusöle zu gewinnende *Ricinölsäure* der Formel $C^nH^{2n-2}O^3$.

Freie Säuren, welche in Fetten vorkommen, verdanken ihren Ursprung wohl nur dem Zerfalle der Ester; demgemäs muss auch die entsprechende Menge Glycerin daneben vorhanden sein.

Einzelne Fette nehmen aus dem Gewebe der Pflanze oder des Tieres geringe Mengen anderer, oft gefärbter Stoffe auf. So sind manche Öle aus dem Pflanzenreiche durch Chlorophyll grün oder gelblich, der Leberthran geringerer Sorten durch nicht näher gekannte Stoffe braun gefärbt. Ein nicht seltener, obwohl in nur sehr geringer Menge darin aufgelöster Begleiter der Öle ist das *Cholesterin*, $C^{26}H^{44}O+OH^2$, dessen farblose Krystalle bei 145° schmelzen. Es kommt reichlicher in der Galle, im Blute, im Eigelb, im Wollfette, in Erbsen, Mais u. s. w. vor. Wenn man ein cholesterinhaltiges Öl verseift und die Seife eintrocknet, so kann das Cholesterin, welches durch Ätzlauge nicht verändert wird, vermittelst Chloroform aus der Seife aufgenommen werden. Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure färbt sich das cholesterinhaltige Chloroform carminrot oder blau bis grün, wenn man zuvor Ferrichlorid beigefügt hatte.

Vorkommen. Hauptquelle für Pflanzenfette sind die Samen der verschiedensten Phanerogamen; nicht selten beträgt das Fett die Hälfte des Gewichtes der Samen. Olivenöl, Palmöl, Japantalg (§ 127), der Talg der chinesischen Stillingia sebifera Michaux (Croton L.) hingegen werden aus dem Fruchtfleische gewonnen.

Im Tierreiche sind die Lebern der Dorsche und Stockfische hauptsächlich reich an Öl und ganz gewaltige Fettablagerungen bieten z. B. grosse Höhlen im Leibe der Wale dar.

Darstellung. Vermittelst der Presse erhält man nicht die ganze Menge des Fettes, namentlich nicht, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Man nimmt alsdann erwärmte Pressplatten zu Hülfe, rührt auch wohl die Rückstände von der ersten Pressung mit heissem Wasser an, oder kocht das ölgebende Material geradezu mit Wasser aus, schöpft das Fett ab und unterwirft die breiige Masse nochmals der Presse. Da die Fette Gemenge mehrerer Ester sind, so hängen die Eigenschaften der verschiedenen Fettsorten wesentlich von dem Verfahren bei ihrer Gewinnung ab. Die erste Anwendung der Presse in der Kälte gibt den flüssigen Anteil des Fettes vorzugsweise und unverändert; tritt Erwärmung ein, so werden feste Anteile gewonnen, welche schon nicht mehr genau die ursprünglichen Eigenschaften darbieten. Noch tieferen Veränderungen ist das Fett ausgesetzt, wenn es mit siedendem Wasser behandelt wird; leicht tritt schon ein Beginn der Spaltung ein, wodurch Fettsäuren in Freiheit gesetzt werden. Besonders wenn hierbei auch jene niedrigeren Glieder der Fettsäurereihe auftreten, welche mit Geruch ausgestattet sind, werden die so veränderten Fette als *ranzig* bezeichnet.

Ausserdem bringt jenes Auskochen auch die ansehnlichsten Mengen anderer Stoffe in das Fett, färbt es und erteilt ihm auch wohl Geruch und Geschmack, die ihm eigentlich nicht oder doch nur in geringem Grade zukamen.

Selbst wenn man die mächtigsten hydraulischen Pressen mit erwärmten Platten auf gehörig zerkleinerte Samen oder Früchte wirken lässt, bleiben doch einige Procente Fett in den Presskuchen zurück. Die Gesamtmenge desselben kann vermittelst Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden. Aus dem Fette wird der letztere vermittelst Wasserdampf abdestillirt und ebenso der entfettete Rückstand von Schwefelkohlenstoff befreit. Bei diesem nicht allgemeiner verbreiteten Verfahren kommt sehr viel darauf an, das ölgebende Material zuvor

möglichst aufzulockern und fest in die Extractionsgefässe einzufüllen, aber doch nicht allzudicht zu schichten, sonst würde es zuletzt für den Wasserdampf unzugänglich sein. Der zu diesem Zwecke benutzte Schwefelkohlenstoff muss durch sorgfältige Rectification, zuletzt über Paraffin oder Fett, von dem übeln Geruche des rohen Productes vollständig befreit sein, sonst geht derselbe in das zu gewinnende Fett und in die Presskuchen über. — Statt des Schwefelkohlenstoffes dient auch leichtflüchtiges Petroleum.

Das in dieser oder jener Weise gewonnene rohe Fett pflegt andere Bestandteile der betreffenden fettgebenden Substanzen in Auflösung oder nur in schwebender Form zu enthalten und daher einer *Reinigung und Klärung* zu bedürfen. Diese lässt sich durch längeres Ablagern erreichen, rascher und vollständiger vermittelst concentrirter Schwefelsäure, mit welcher das Öl kurze Zeit in möglichst innige Berührung gebracht wird. Ungefähr 1 pC der Säure reicht zur Zerstörung der Beimengungen durchschnittlich hin; grössere Mengen der ersteren würden das Fett selbst angreifen. Es versteht sich, dass die Säure unverweilt vollständig weggewaschen werden muss. Der nicht zu umgehende Verlust an Fett, welchen dieses Reinigungsverfahren mit sich bringt, lässt sich vermeiden, wenn man das Öl oder das geschmolzene feste Fett vermittelst der Centrifugalmaschine der Ausschleuderung unterwirft.

Bei manchen Ölen erweist sich übrigens auch das Schütteln mit geringen Mengen von Ätzlauge oder Zinkchlorid in concentrirter Lösung in ähnlicher Weise wirksam, wie die Behandlung mit Schwefelsäure. (Vergl. ferner Palmöl § 216, S. 194.)

Die nur in kleinen Mengen in den Handel gelangenden Öle, wie etwa das Crotonöl oder Lorberöl, werden nicht besonderen Reinigungsprocessen unterworfen.

Bei quantitativen Bestimmungen des Fettgehaltes, wobei gleichfalls die vollständigste Zerkleinerung der zu untersuchenden Stoffe nötig ist, bedient man sich am besten des Äthers oder

eines nicht viel höher siedenden Petroleums, des sogenannten Petroleumäthers.

Eigenschaften. Die reinen Fette sind farblos. Laurostearin, der Ester der Laurinsäure, schmilzt bei 44°, die entsprechenden Verbindungen der zehn Glieder der Fettsäurereihe von geringerem Kohlenstoffgehalte, nämlich die Propenylester der Ameisensäure bis Caprinsäure, sind mindestens bei Sommertemperatur, soweit bekannt, flüssig, die Ester der Säuren, welche höher in der Reihe stehen, als die Laurinsäure, hingegen fest. Jene flüssigen Ester sind zwar für einzelne Fette, z. B. ganz besonders für die Butter, bezeichnend, in der Regel kommen sie jedoch nur in untergeordneten Mengen vor, so dass man als *vorzugsweise verbreitete fettbildende Säuren* einerseits die festen Säuren: Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und anderseits Oleïnsäure (und Leinölsäure), welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, hervorheben kann. Die Consistenz eines Fettes hängt daher von dem Verhältnisse ab, in welchem die einzelnen Ester gemischt sind; dieses Verhältnis ist kein feststehendes, so dass Schmelzpunct und Erstarrungspunct eines und desselben Fettes je nach den Lebensbedingungen der betreffenden Pflanzen oder Tiere wechseln.

Alle Fette, die man in fester Form beobachtet hat, sind krystallisirbar, ebenso die Fettsäuren, aber von keiner dieser zahlreichen Verbindungen ist die Form krystallographisch genau ermittelt; keine derselben gibt gut ausgebildete Krystalle.

Das *specifische Gewicht* der Fette ist niedriger, als das des Wassers, doch scheinen einige der Propenylester der unteren Glieder der eigentlichen Fettsäurereihe etwas schwerer zu sein. Von den Durchschnittszahlen 0.91 bis gegen 0.92, zwischen welche das specifische Gewicht der meisten Öle bei 15° fällt, entfernt sich am meisten das Ricinusöl (0.963).

Die Fette, wenigstens die den eben hervorgehobenen 6 Säuren entsprechenden, sind geruchlos, aber manche flüssige Fette besitzen einen bestimmten Geruch. Die 11 niedrigsten Glieder der Fettsäurereihe bis einschliesslich der Undecylsäure, $C^{11}H^{22}O^2$, sind mit Geruch ausgestattet; es ist zu ver-

muten, dass ihren neutralen Propenylestern ein Geruch nicht ganz abgeht.

Diese *riechenden Säuren* stehen auch dadurch in einem gewissen Gegensatze zu den kohlenstoffreicheren Säuren, dass sie viel leichter destillirbar sind, daher gewöhnlich als im engeren Sinne *flüchtige Fettsäuren* bezeichnet werden. Möglich, dass auch ihre Propenylester, welche noch wenig gekannt sind, sich unter vermindertem Luftdrucke ohne Zersetzung destilliren lassen. Bei den eigentlichen Fetten hingegen ist dieses nicht möglich, sie zerfallen in Säure, Acroleïn und zahlreiche andere Producte, wenn man sie stark erhitzt.

Die Fette röten das Lackmuspapier nicht, sofern sie nicht ranzig geworden sind, wozu die Ester der riechenden Säuren besonders neigen.

Die Fette und Fettsäuren sind nicht mischbar mit Wasser und wässerigen Flüssigkeiten, wohl aber löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther, Chloroform, Paraffin, weniger in absolutem Alcohol und in der Kälte fast gar nicht in Weingeist von 0.880 sp. Gew.; eine Ausnahme zeigt jedoch in dieser Hinsicht das mit Weingeist klar mischbare Ricinusöl.

Die fetten Öle nehmen langsam Sauerstoff auf und verdicken sich allmählich, indem die meisten sich in steife, schmierige Massen verwandeln, andere zu einem elastischen Firnis eintrocknen. Schon von vornherein sind einzelne Öle durch geringe Beweglichkeit auffallend, wie z. B. das Ricinusöl, andere dagegen, z. B. das Mandelöl, sehr dünnflüssig. Es fehlt noch an genauerer Kenntnis über die Vorgänge bei der langsamen Oxydation der Öle, wobei sich trotz der Abgabe von CO^2 eine Gewichtszunahme herausstellt. Olivenöl, welches monatelang dem Sonnenlichte dargeboten wird, zeigt sich nicht mehr fähig, durch den Einfluss von salpetriger Säure Elaïdin zu liefern.

Geschichte. Der Vorgang der Verseifung wurde von 1811 an durch CHEVREUL aufgeklärt; 1816 stellte er fest, dass die Fette hierbei ausser dem schon bekannten Glycerin feste Säure, „acide margarique“ und flüssige Säure „acide oléique“, liefern,

1817 unterschied er die Delphinsäure (Baldriansäure) als flüchtige Fettsäure. 1823 fasste CHEVREUL seine Arbeiten zusammen als „Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale" (484 Seiten). Zur weiteren Kenntnis der Fette trugen dann namentlich HEINTZ (1851 bis 1855) und BERTHELOT (1853 bis 1855) viel bei.

§ 210. Mandelöl. — Oleum Amygdalarum.

Aus den Kernen (Cotyledonen) der süssen Mandeln gewinnt man durch die Presse gegen 50 pC; durch Auskochen mit Äther oder Petroleum (S. 178) erhält man bis 55 pC Öl. Bittere Mandeln geben im grossen nicht über 44 pC eines Öles, das mit demjenigen der süssen Mandeln übereinstimmt. Bei der vollständigen Entölung kleiner Mengen bitterer Mandeln erhält man ebenfalls 50 pC Öl; die in der Praxis, wie es scheint, durchgängig geringere Ausbeute hängt wohl damit zusammen, dass man die bitteren Mandeln auf Bittermandelöl (oben, § 167, S. 9) verarbeitet und daher weniger scharf presst, als die süssen Mandeln.

Das Öl der Aprikosenkerne und Pfirsichkerne ist nicht wesentlich vom Öle der Mandeln abweichend und kommt auch unter dem Namen Mandelöl im Handel vor.

Das Mandelöl ist dünnflüssig und verdickt sich erst bei einer Kälte von ungefähr — 20°, wobei aber doch noch der weitaus grösste Teil flüssig bleibt. Das sp. Gew. beträgt 0.915 bis 0.920 bei 15°. Frisches Mandelöl wird bei kurzem Schütteln mit gleichviel Salpetersäure von 1.18 sp. Gew. selbst bei 60° nicht gefärbt; altes Mandelöl, sowie das Öl der Aprikosen und Pfirsiche wird dabei rot.

Wenn man Salpetersäure von ungefähr 1.25 sp. Gew. auf Kupfer oder Quecksilber einwirken lässt und die sauren Dämpfe, welche sich entwickeln, in Mandelöl führt, so verwandelt sich dieses in weisses, krystallinisches *Elaïdin*. Letzteres bildet sich im Laufe eines Tages, wenn man 1 Volum der

Säure mit 1 Vol. Mandelöl unter öfterem Schütteln zusammenstellt.

Das Mandelöl besteht fast ganz aus *Olein (Triolein)* $C^3H^5(C^{18}H^{33}O^2)^3$, dem Propenylester der Elaïnsäure, Oleïnsäure oder Ölsäure, $C^{18}H^{34}O^2$. Dieser im luftleeren Raume destillirbare Ester ist noch nicht in feste Form gebracht worden. Die meisten der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette scheinen dieses Oleïn zu erhalten und selbst aus dem Talge verschiedensten Ursprunges lässt sich ein allerdings oft geringer, flüssig bleibender Anteil abpressen oder ausziehen, welcher der Hauptsache nach Oleïn ist. Jedoch ist der Hauptbestandteil des Leinöles, Mohnöles und vermutlich noch anderer Öle der Ester einer anderen Säure, der Linoleïnsäure (vergl. bei Leinöl).

Nur ein sehr geringer Anteil des Mandelöles ist aus Estern der gewöhnlichen Fettsäuren $C^nH^{2n}O^2$ gebildet; mit Bestimmtheit sind dieselben noch nicht erkannt. Das Mandelöl eignet sich daher am besten zur Gewinnung reiner Ölsäure, zu welchem Zwecke man es verseift, aus der Seife vermittelst verdünnter Salzsäure die Ölsäure abscheidet und sie mit frisch gefälltem Bleihydroxyde digerirt. Das trockene Bleisalz unterscheidet sich von den entsprechenden Salzen der Fettsäuren $C^nH^{2n}O^2$ durch seine Löslichkeit in kaltem Äther. Wird die ätherische Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zerlegt, so erhält man Ölsäure; durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes wird sie weiter gereinigt.

Vollkommen rein stellt die Ölsäure in der Kälte weisse Nadeln dar, welche bei 14° schmelzen und etwas über 0° wieder erstarren; sie röten mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht. Die Säure zieht begierig Sauerstoff an, färbt sich, reagirt alsdann sauer und verliert die Fähigkeit zu krystallisiren, so dass sie selbst tief unter 0° nicht mehr erstarrt. Nur wenig über 100° erwärmt, bräunt sich die Ölsäure stark und liefert in höherer Temperatur unter anderen Producten auch *Sebacinsäure*, $C^8H^{16}(COOH)^2$, deren in siedendem Wasser lösliche Krystalle erst bei 126° schmelzen. Mit Kali ge-

schmolzen, zerfällt die Ölsäure in Wasserstoff, Essigsäure und Palmitinsäure:

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2\,KOH = 2\,H + C^2H^3KO^2 + C^{16}H^{31}KO^2.$$

Die Ölsäure gehört in die Reihe einbasischer, nach der Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ zusammengesetzter Säuren, von denen z. B. folgende genauer untersucht sind:

Acrylsäure	$C^3H^4O^2$, vergl. bei Glycerin.
Crotonsäure	$C^4H^6O^2$.
Tiglinsäure und Angelicasäure	$C^5H^8O^2$ (vergl. § 223).
Pyroterebinsäure . . Terebinsäure . . .	$C^6H^{10}O^2$, durch Destillation der $C^7H^{10}O^4$ (§ 271).
Cimicinsäure	$C^{15}H^{28}O^2$ in der von Blattwanzen, *Rhaphigaster*, ausgespritzten Flüssigkeit.
Hypogaeasäure . . .	$C^{16}H^{30}O^2$ im Fette der Erdnuss, *Arachis hypogaea* L. (Leguminosae), im Walratöle (§ 234) und im Öle der Chaulmugra-Samen, von *Gynocardia odorata* R. Brown (Bixaceae).
Ölsäure	$C^{18}H^{34}O^2$.
Döglingsäure	$C^{19}H^{36}O^2$ im Thrane des Döglingwales, *Balaena rostrata*.
Erucasäure	$C^{22}H^{42}O^2$ im Öle des schwarzen und weissen Senfs und der Traubenkerne.

Die Säuren dieser *Acrylsäure-Reihe* nehmen leicht Brom auf und gehören daher zu den *„ungesättigten" Verbindungen*. Beim Schütteln von allmählich zuzusetzendem Brom mit kalt gehaltener Ölsäure bildet sich das flüssig bleibende

Ölsäuredibromid, welches sich mit wässerigem Kali ohne weiteres verbindet, oder mit alcoholischem Kali Monobromölsäuresalz liefert:

$$C^{18}H^{34}Br^2O^2 + 2\,KOH = 2\,OH^2 + KBr + C^{18}H^{33}BrO^2K.$$

Ölsäuredibromid. Monobromölsaures Kalium.

Wird Monobromölsäure (oder auch das Dibromid) längere Zeit mit alcoholischem Kali auf 100° erhitzt, so entsteht Stearolsäuresalz:

$$C^{18}H^{33}BrO^2 + 2\,KOH = 2\,OH^2 + KBr + C^{18}H^{31}O^2K.$$

Monobromölsäure. Stearolsaures Kalium.

Die *Stearolsäure*, $C^{18}H^{32}O^2$, krystallisirt sehr gut, schmilzt bei 48° und lässt sich bei 260° destilliren. In ähnlicher Weise kann aus Erucasäure die Behenolsäure, $C^{22}H^{40}O^2$, erhalten werden.

Nach kurzer Berührung mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure verwandelt sich das Oleïn ohne Veränderung seiner Zusammensetzung in krystallinisches, bei 34° schmelzendes *Elaïdin*, welches durch Verseifung in Glycerin und *Elaïdinsäure* zerlegt wird. Der letzteren kommt die Zusammensetzung der Ölsäure zu, aber sie krystallisirt leicht, schmilzt bei 44°, lässt sich fast ohne Zersetzung destilliren und reagirt in alcoholischer Lösung stark sauer. Elaïdinsäure kann, wie die Ölsäure, in Stearolsäure übergeführt werden. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert mit Elaïdinsäure eine Dioxystearinsäure, $C^{18}H^{36}O^4$, welche sich durch Schmelzpunct und Löslichkeitsverhältnisse von der isomeren Säure unterscheidet, die unter gleichen Umständen aus der Ölsäure erhalten wird.

Bei der fabrikmässigen Darstellung der Stearinsäure zur Anfertigung von Stearinlichtern wird als Nebenproduct *rohe Ölsäure* erhalten. Das Fett, meist tierischer Talg oder Palmöl, wird mit Kalk verseift, die Seife mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt und eine aufschwimmende Schicht von Stearinsäure und Ölsäure erhalten, welche in der Kälte so fest wird, dass sich die Ölsäure abpressen lässt. Die nebenbei entstan-

denen braunen Verunreinigungen gehen in die Ölsäure über, welche auch ihrerseits durch Oxydation sehr rasch dunkler gefärbt wird, was jedoch ihre Brauchbarkeit, z. B. zur Bereitung von Heftpflaster, nicht beeinträchtigt.

Obschon das Oleïn so leicht in Elaïdin übergeführt und daraus die feste Elaïdinsäure gewonnen werden kann, ist letztere noch nicht zur Darstellung von Seife oder von Kerzen benutzt worden. Es scheint vorteilhafter zu sein, die Oleïnsäure durch Erhitzung mit Kaliumhydroxyd auf 310° (siehe S. 182) in Essigsäure und Palmitinsäure zu spalten und die letztere zu verwerten.

Geschichte. Das fette Öl der süssen und der bitteren Mandeln war schon im Altertume gebräuchlich. Die Ölsäure wurde von CHEVREUL (S. 180), die Verdickung des Mandelöles und Olivenöles durch Salpetersäure sogar bereits 1661 durch BOYLE bemerkt.

§ 211. Olivenöl. — Oleum Olivarum.

Die Beeren des Ölbaumes, *Olea europaea* L., sind anfangs reich an Mannit und arm an Fett. Bei der Reife hingegen beträgt das Öl bis über $^1/_3$ des Gewichtes der ganzen getrockneten Früchte, während der Mannit nunmehr fehlt. Dennoch ist ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten des Öles und dem Verschwinden des Mannits nicht erwiesen. Der dickschalige Steinkern der Olive schliesst nur einen sehr kleinen Keim ein; das darin enthaltene Öl beträgt weniger als 1 pC der Frucht und kommt daher nicht in Betracht, selbst wenn es vollständig mit ausgepresst würde.

In den Mittelmeerländern beginnt die Reife der Oliven im November, die Früchte werden im Laufe des Winters auf Mühlsteinen zerquetscht, mässig stark ausgepresst und liefern so feinstes, vorzugsweise geniessbares Öl, Jungfernöl. Wenn die Presskuchen mit heissem Wasser angerührt und nochmals gepresst werden, so lässt sich ein weniger feines, etwas mehr

gefärbtes, obwohl immer noch als Speiseöl verwendbares Product (Olio lavato) abschöpfen. Unreife und verdorbene Früchte oder Rückstände, welche bei langem Liegen in starke Gärung geraten, geben unangenehm riechendes, grünes oder bräunliches Öl (Huile fermentée) und noch geringere Sorten (Huile d'enfer, Huile tournante; Olio inferno) werden mit Wasser aus Pressrückständen ausgekocht. Endlich geben die letzten Abfälle, mit Schwefelkohlenstoff behandelt, noch oft bis 9 pC Öl.

Zum innerlichen Gebrauche dienen nur die feinen Öle, während sich selbst die geringsten Sorten noch sehr wohl zu technischen Zwecken eignen. Die Darstellung des Olivenöles wird meistens in kleinen Mühlen von einfachster Einrichtung vorgenommen, wo eben Wasser zur Hand ist, um den Reibstein in Bewegung zu setzen.

Frisches, feinstes Olivenöl, Provenceröl, ist gelblich, mit einem Stiche in grünlich, von eigentümlichem, angenehmem, obgleich nur schwachem Geruche. Bei jahrelanger Aufbewahrung, ohne eigentlich dem Lichte ausgesetzt zu sein, verliert das Öl seine Farbe. Das Öl der ausgesuchtesten Früchte, unmittelbar nach dem Auspressen gekostet, zeigt einen schwach kratzenden Geschmack, welcher sich mit der Zeit mehr entwickelt. Die Ausscheidung flockig krystallinischen Palmitins beginnt mitunter schon bei 10° und nimmt bei weiterer Abkühlung so zu, dass das Öl erstarrt.

Die geringeren Sorten verdicken sich früher und vollständiger und pflegen stark ranzig zu sein. Das sp. Gew. des aus frischen, ausgereiften Oliven im April unweit Mentone kalt gepressten, nur durch Lagern geklärten Öles ist bei 15° = 0.9159; warm gepresstes Öl ist schwerer.

Die feinen Sorten Olivenöl bestehen vorwiegend aus Olein, begleitet hauptsächlich von Palmitin. Daneben kommt auch *Arachin*, der Propenylester der Arachinsäure, $C^{20}H^{40}O^2$, vor. Stearin scheint dem Olivenöle zu fehlen. In den geringeren Sorten sind Palmitin und Arachin reichlicher vorhanden. Die grünliche Farbe verdankt das Olivenöl einer Spur Chlorophyll,

welches im Fruchtfleische vorhanden ist; durch wiederholtes Schütteln mit geringen Mengen Eisessig kann dem Öle Cholesterin (§ 209 und 235) entzogen werden.

Prüfung. Bei den feinen Sorten wird der Geschmack und Geruch einen erheblichen Zusatz von anderen Ölen verraten. Bleibt er geringer, so kann das Verhalten zu einer abgekühlten Mischung von gleichviel concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure noch Aufschluss gewähren. 1 Teil feinen Olivenöles mit 1 Teil Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit 2 Teilen des Säuregemisches einen Augenblick geschüttelt, zeigt sich in der Ruhe kaum verändert, während manche andere Öle eine grüne oder rote Zone darbieten. Die Elaïdinprobe (S. 180) ist nicht geeignet, geringere Beimengung trocknender Öle zu verraten. Es gibt überhaupt kein Mittel, mit Sicherheit etwa 10 bis 5 pC fremden Fettes in Olivenöl nachzuweisen, namentlich nicht in den geringeren Sorten; am geratensten ist es, ein anerkannt gutes Öl mit einem Muster der zu prüfenden Ware zu vergleichen.

Die jährlich in Italien und Südfrankreich erzeugte Menge Olivenöl pflegt im Durchschnitte einen Wert von über 160 Millionen Mark zu erreichen; es gibt aber sehr viele Fehljahre. Italien liefert durchschnittlich über 3 Millionen Hectoliter Olivenöl. Betrügerische Zusätze von Sesamöl, Baumwollsamenöl, Erdnussöl und anderen Samenölen finden in grossem Umfange statt.

Geschichte. Das Olivenöl ist eines der am frühesten gebrauchten Fette des Pflanzenreiches. Auf dem Weltmarkte kommen ihm heute wohl nur Erdnussöl, Sesamöl und die ausschliesslich zu technischen Zwecken dienenden Palmöle an Bedeutung gleich, wenn man von den Fetten tierischen Ursprunges absieht.

§ 212. Schweineschmalz. — Adeps suillus.

Zum pharmaceutischen Gebrauche dient das in den inneren Teilen des Schweines, vorzüglich am Netze (omentum), an den

Rippen und den Nieren abgelagerte Fett, welches consistenter ist, als dasjenige der unmittelbar unter der Haut liegenden Speckschicht. Das zerkleinerte Fettgewebe (die Fliesen) wird mit Wasser durchgeknetet, in gelinder Wärme geschmolzen, vom Gewebe durch Coliren getrennt und während des Erkaltens soweit gerührt, dass eine Trennung in einen flüssig bleibenden Anteil (Olein) und festes Fett nach völligem Erkalten nicht mehr eintritt. In Cincinnati und Chicago, den Centralpuncten der grossartigsten Schweinezucht, wird im Gegenteil der flüssige Anteil, Lard-oil, mehr als die Hälfte betragend, von dem festen Fette, Lard, abgepresst und beide für sich in den Handel gebracht. In Chicago und Cincinnati werden jährlich einige Millionen Schweine geschlachtet und von ihrem Fette bis über 150 Mill. kg zur Ausfuhr gebracht.

In angedeuteter Weise sorgfältig dargestelltes Schmalz ist ein ziemlich haltbares Fett ohne besonderen Geruch und Geschmack, zwischen 35° und 40° klar schmelzend. Es besteht aus Palmitin, Stearin und Olein in sehr wechselnden Verhältnissen; das Fett eines und desselben Tieres ist nicht nur je nach den Körperteilen, sondern auch je nach der Jahreszeit verschieden. Sp. Gew. bei 15° durchschnittlich = 0.938.

Wenn man Benzoëharz mit 100 Teilen des Schmalzes digerirt, so wird dessen Haltbarkeit wesentlich erhöht; in ähnlicher Weise verdankt wohl auch das Cacaofett seine geringe Neigung zum Ranzigwerden dem ihm anhaftenden Aroma. Die in angedeuteter Art von dem Fette aufgenommene Benzoësäure kann jedoch unliebsame Hautreizung hervorrufen.

Prüfung. Schon der Preisverhältnisse wegen eignen sich wenige Fette als Zusatz zum Schweineschmalz. *Stearinsäure* und *Colophonium* bilden Natriumsalze, wenn man das damit verunreinigte Fett mit Weingeist von 0.880 sp. Gew. und entwässertem Natriumcarbonat aufkocht. Dampft man das Filtrat ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, so fällt auf Zusatz von Essigsäure Stearinsäure oder Abietsäure heraus. Heisses Wasser, welches man mit dem Schmalze schüttelt,

darf nachher weder alkalische Reaction zeigen, noch Chlornatrium enthalten.

Einen Zusatz von *Paraffin* entdeckt man durch die Verseifung. 2 Teile Schmalz, welche man in einem Kolben mit 2 Teilen Kalilauge (1.16 sp. Gew.) und 1 Teil Weingeist unter Ersatz des verdampfenden Alcoholes kocht, müssen eine klare Lösung liefern. Dampft man diese ein und erwärmt die zurückbleibende Seife mit 50 Teilen Wasser und 10 Teilen Weingeist, so muss sie sich auflösen.

Durch Luftabschluss wird die Haltbarkeit des Schmalzes sehr erhöht.

§ 213. Leberthran. — Oleum jecoris Aselli.

Unter den durch sehr grosse, fette Lebern ausgezeichneten Fischen liefert hauptsächlich der *Dorsch* (Torsk in Scandinavien, Dorse englisch) den officinellen Thran. Dieser bis 13 Decimeter lange und bis 10 kg schwere Fisch, der als *Gadus Callarias L.* zu einer eigenen Art erhoben worden war, ist die jugendliche, nicht wesentlich verschiedene Form des *Gadus Morrhua L.*, Kabliau (Kabeljo), dessen Thran gleichwertig ist, aber jetzt weniger gewonnen wird, wahrscheinlich, weil es sich besser lohnt, diesen bedeutend grösseren Fisch getrocknet, als Stockfisch, in den Handel zu bringen.

Der Dorsch bewohnt in ungeheurer Zahl gesellschaftlich die Tiefen der nordatlantischen Meere und besucht zur Laichzeit, in den 3 oder 4 ersten Monaten des Jahres, wo er am fettesten ist, alle anderen Fische verdrängend, die Küsten. Er erscheint im Januar und Februar bei Bergen und Aalesund in Romsdalen (63 ° nördl. Br.), im März mehr an den Lofoteninseln (67 bis 69 °), in der ersten Hälfte des April hauptsächlich östlich vom Nordcap, an den Küsten Finmarkens unter 70 ° nördl. Br. In diesen Strichen werden in jener kurzen Zeit bis 60 Millionen Fische gefangen.

In den Lofoten und den benachbarten norwegischen Küsten verlegen sich jeweilen 25 000 bis 30 000 Fischer mit

ungefähr 5000 Böten auf dieses Geschäft. Jedes der mit 3 bis 5 Mann besetzten Böte führt wenigstens 24 je mit 120 Angeln versehene Leinen. Die fettesten Fische weichen den Angeln aus und werden später mit Netzen gefangen. Die Fischer liefern ihre Beute infolge von Verträgen an die Händler ab; die Lebern geben den Thran, der Rogen wird eingesalzen, das Fleisch samt Zunge und Magen dient ebenfalls zum Verspeisen, Kopf, Galle und Eingeweide zu Fischguano und Viehfutter, aus der Schwimmblase bereitet man Leim.

Centralpunct des Geschäftes ist Bergen, von wo jährlich bis 80 000 Fässer Thran, Tonnen zu 116 Liter (ungefähr 107 kg), verschifft werden. Hamburg führt jährlich bis 80 000 Tonnen Leberthran, nicht nur aus Norwegen, sondern auch aus Britisch Nordamerica und Grönland, ein. Nicht geringer ist die Ausfuhr von New-Foundland, wo die Dorsche im April laichen; doch scheint an der Bank von New-Foundland der Kabliau, Cod-fish der Engländer, Morue der Franzosen, vorzuherrschen und im September am fettesten zu sein.

Darstellung. Zur Gewinnung des vorzüglichsten Thranes dienen die gesunden, hellen, vollen und runden Lebern, welche gut abgewaschen, zerquetscht und so frisch als möglich in doppelwandigen Gefässen vermittelst Wasserdampf auf nicht mehr als 50° erwärmt werden. Nachdem der blassgelbliche „*hellblanke*", klare Thran abgeflossen ist, erhält man durch stufenweise Erhöhung der Temperatur, Umrühren und Pressen dunklere, *braunblanke*, zuletzt trübe, dunkelbraune, übelriechende und scharf ranzige Öle. Noch geringere, fast schwarze Sorten gehen aus der Verarbeitung der dunkeln, nicht gesund entwickelten, ungereinigten Lebern hervor, besonders, wenn sie nicht frisch verwendet, sondern fauliger Gärung überlassen und über freiem Feuer ausgebraten werden. Die Beschaffenheit des Thranes wird ferner auch beeinflusst durch die Herbeiziehung anderer Fische. Die Grösse der Lebern wechselt von Jahr zu Jahr so bedeutend, dass zur Gewinnung einer Tonne Thran im günstigsten Falle 250 Stück derselben hinreichen, oft aber

bis über 560 Stück erforderlich sind. Eine Leber von 1500 g Gewicht kann bis 500 g Thran geben.

Der norwegische Handel bietet vier Sorten Fischthran dar, von denen nur die beiden ersten zu medicinischem Gebrauche genommen werden, während die übrigen, selbst die unansehnlichsten, besonders in der Sämischgerberei und der Fabrication der Schmierseifen nützliche Verwendung finden.

Der beste Thran wird durch ruhige Lagerung bei 4° bis 10° geklärt und durch Auskrystallisiren von einem Teile seines Palmitins und Stearins befreit.

Eigenschaften, Zusammensetzung. Vorwiegende Bestandteile des officinellen Thranes sind Oleïn (ungefähr 70 pC) und Palmitin (über 25 pC) nebst Stearin, so dass sein sp. Gew. sich nicht über 0.926 bei 15° zu erheben und er sich bei 0° noch nicht zu trüben pflegt. In ranzig gewordenem Thrane machen sich auch flüchtige Fettsäuren, besonders Essigsäure, Buttersäure, Caprinsäure bemerklich; die entsprechenden Propenylester betragen, namentlich in den hellgelblichen Sorten, nur Bruchteile eines Procentes. In der bei Mandelöl angegebenen Art behandelt, geht der Thran auffallenderweise nicht in Elaïdin über.

Eine geringe Menge freier Säuren scheint auch in sorgfältig bereitetem, frischem Thrane vorzukommen; er reagirt schwach sauer und tritt an weingeistiges Ammoniak, womit man ihn beinahe neutralisirt, vorzüglich Oleïnsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure ab.

Wird 1 Tropfen Leberthran in 20 Tr. Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 Tr. concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich das ganze Gemisch, aber nur sehr vorübergehend, schön violett, was man auf Rechnung von Gallenstoffen zu schreiben geneigt sein könnte. Dass dergleichen im Thrane wirklich vorhanden sind, wie man früher glaubte, ist nicht erwiesen, und namentlich gibt weder Cholesterin, noch Galle (d. h. Ochsengalle) jene Färbung unter gleichen Umständen.

In 1 Million Teilen frischer Dorschleber findet man un-

gefähr 8 Teile Jod und kaum halb soviel des letzteren enthält der Leberthran durchschnittlich. Um es nachzuweisen, muss der Thran mit Kali verseift, die Seife in gelindester Hitze verkohlt und mit absolutem Alcohole ausgezogen werden, wodurch man Jodkalium in Lösung erhält. Es scheint zweckmässig zu sein, die Seife mit Salzsäure zu zersetzen, die dadurch abgeschiedenen Fettsäuren wieder mit Kali zu verseifen und hierauf zu verkohlen. — In noch geringerer Menge enthält der Thran auch Chlor, Brom und Phosphor.

Unterwirft man den Thran bei der Verseifung gleichzeitig der Destillation, so gehen Ammoniak und Spuren von Trimethylamin über.

Gadinsäure und *Gaduin*, welche als Bestandteile des Thranes aufgeführt werden, sind zweifelhafte Körper.

Prüfung. Geruch und Geschmack der besten Sorten des Leberthranes sind so eigentümlich, dass schon dadurch Fälschungen sehr erschwert werden, auch sind die meisten dazu etwa geeigneten Öle theurer, als der Thran. Der Nachweis kleiner Mengen von Leinöl oder Rüböl würde allerdings nicht mit Sicherheit zu leisten sein. Stark saurer Thran ist zu verwerfen.

Der äusserst widerliche Geruch geringer Thransorten entwickelt sich am stärksten bei der Verseifung, sowie auch bei der Zersetzung der Seife vermittelst Schwefelsäure oder Salzsäure.

Geschichte. Die Namen Asellus und Callarias kommen schon bei PLINIUS vor. Leberthran stand in den Küstenländern des Nordens vermutlich seit sehr langer Zeit als Heilmittel, besonders gegen Rheumatismus, im Ansehen. Die wissenschaftliche Medicin scheint ihn 1782 zuerst in England beachtet zu haben. In Deutschland wurde er durch Dr. SCHENK in Siegen seit 1822 eingeführt. In London pflegte man noch 1839 frische Lebern in den Apotheken (z. B. Plough Court) auf Thran zu verarbeiten. Nach 1841 führte man dort auch den fertigen Thran, zuerst aus New-Foundland, ein. Dr. KOPP und Apotheker HOPFER DE L'ORME, beide in Hanau, erkannten 1836 den Jodgehalt des Leberthranes.

§ 214. Talg. — Sebum.

Das namentlich in der Bauchhöhle des Schafes und des Rindes vorkommende Fett, *Unschlitt* oder Hammelstalg und Ochsentalg, wird durch Ausschmelzen von dem Zellgewebe getrennt; bei fabrikmässiger Arbeit erreicht man durch Zusatz von 1 pC Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt wird, eine vollständigere Zerstörung der Gewebereste. Je besser diese Reinigung durchgeführt wird, desto grösser ist die Haltbarkeit des Talges. Er besteht in wechselnden Verhältnissen aus Palmitin, Stearin, geringen Mengen von Propenylestern der riechenden Fettsäuren, Olein und dem Ester einer zweiten flüssigen Fettsäure, welche möglicherweise auch der Ölsäurereihe angehört. Das Baryumsalz dieser noch nicht genauer erkannten Säure wird von Äther leichter gelöst, als ölsaures Baryum. Im Fette der Ochsen scheint Palmitin vorzuherrschen, im Hammelstalg das Stearin, doch werden diese Mischungsverhältnisse durch die Ernährungsweise der Tiere sehr beeinflusst. Zum pharmaceutischen Gebrauche eignet sich am besten der Talg von 40° bis 47° Schmelzpunct; dieser pflegt beim Rindstalge etwas tiefer zu liegen, als bei dem des Schafes. Das sp. Gew. des ersteren beträgt 0.952, dasjenige des Schafstalges 0.961 bei 15°.

Der Talg darf nicht ranzig sein, mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht röten und soll sich bei gewöhnlicher Temperatur, zwar langsam, im doppelten Gewichte leichtflüchtigen Petroleums zu einer klaren Flüssigkeit auflösen, aus welcher beim Stehen in verschlossenem Gefässe bald Stearin und Palmitin anzuschiessen beginnt.

Auf freie Fettsäuren lässt sich der Talg prüfen, wie S. 187 angegeben ist.

§ 215. Cacaotalg. — Oleum Cacao.

Die Cotyledonen der Cacaosamen enthalten gegen die Hälfte ihres Gewichtes eines bei 28° bis 30° schmelzenden Fettes, welches aus den entschälten, in der Wärme zerriebenen

Samen warm gepresst und durch Filtration gereinigt wird. Es ist nicht rein weiss und besitzt den Geruch, in geringem Grade auch den Geschmack des Cacaos. Unter dem Hammer springt es bei 15°; in Wasser, dessen specifisches Gewicht durch Weingeistzusatz auf 0.950 gebracht worden, sinkt bei 20° das Cacaofett zum Teil unter, zum grösseren Teil aber bleibt es darin schwebend, nachdem die Luftblasen beseitigt sind. 5 Teile desselben werden von 100 Teilen siedenden absoluten Alcoholes gelöst; nach dem Erkalten hält letzterer nur noch 1 Teil zurück. 2 Teile Petroleum (Siedepunct 55° bis 75°) vermögen in der Kälte bei anhaltendem Schütteln 1 Teil Cacaofett aufzunehmen, aber beim Stehen krystallisirt es bald wieder heraus. Die Cacaobutter ist haltbarer, als viele andere Fette, was wohl damit zusammenhängt, dass sie frei von Estern der riechenden Fettsäuren ist. Sie enthält vorwiegend Stearin, ferner Oleïn, Palmitin, Laurin und Arachin.

Prüfung. Geruch und Geschmack des Cacaofettes würden durch Zusatz anderer Fette sehr bald beeinträchtigt werden; die meisten anderen Talgarten machen das Cacaofett weicher und auch wohl leichter. Zusatz von Wachs würde Erhöhung des Schmelzpunctes zur Folge haben. Stearinsäure geht reichlich in heissen Alcohol über, erteilt ihm saure Reaction und lässt sich übrigens nachweisen, wie Seite 187 angegeben ist.

Geschichte. Die Cacaobutter ist 1695 von HOMBERG dargestellt und beschrieben und seit 1719 arzneilich gebraucht worden; zuerst, wie es scheint, in Paris.

§ 216. Cocostalg. — Oleum Cocois.

Die Kerne der durch die Küstenländer der Tropen verbreiteten Cocospalme, *Cocos nucifera* L., auch wohl der südamericanischen *Cocos butyracea* L., werden entweder an Ort und Stelle ausgepresst oder, z. B. aus Indien unter dem Namen Copra oder Copperah, nach Europa verschifft und hier erst

gepresst. Das Fett ist weiss, schon bei 15° weich wie Butter, bei 23° bis 30° flüssig, in frischem Zustande von schwachem, angenehmem Geruche. Bei längerer Aufbewahrung wird die Cocosbutter sehr leicht ranzig, so dass sie gewöhnlich freie Fettsäuren enthält.

Sie besteht vorwiegend aus *Laurostearin*, dem Propenylester der *Laurinsäure*, begleitet von Estern der Palmitinsäure, Myristinsäure und Caprinsäure. In geringer Menge finden sich darin auch von den leichter flüchtigen, riechenden Fettsäuren Caprylsäure, bei 234° siedend, und Capronsäure, wenige Grade über 200° siedend. Neben diesen Gliedern der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren, oder vielmehr ihren Propenylestern, kommt Olein im Cocosfette nicht vor; es ist, wie es scheint, hier vertreten durch die bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssigen oder doch sehr weichen Ester der drei letztgenannten Säuren, wenn nicht durch diese selbst. Capronsäure aus Cocostalg ist unter 0° noch flüssig, Caprylsäure schmilzt bei 15°, Caprinsäure bei 27°.

Palmöl.

Unter dem Namen *Palmöl* wird nicht der Cocostalg, sondern das weiche, angenehm aromatisch riechende Fett der Frucht und des Samenkernes von *Elaeis guineensis* JACQUIN verstanden. Es enthält neben den Propenylestern auch freie Palmitinsäure und Ölsäure und freies Glycerin. Der gelbrötliche Farbstoff des Palmöles wird durch Erhitzung des letzteren auf 200° zerstört.

Geschichte. Cocosnüsse gelangten unter dem Namen Nuces indicae schon im Mittelalter nach Europa; Cocosfett wurde im vorigen Jahrhundert bereits in deutschen Apotheken gehalten. Die Einfuhr des schon im XVI. Jahrhundert in Europa nicht unbekannten Palmöles von der africanischen Westküste nach Europa hat 1807 begonnen und nimmt, besonders vom Niger-Delta und von Zanzibar aus, von Jahr zu Jahr grösseren Umfang an. An Ort und Stelle wird nur das Fruchtfleisch verarbeitet, die Kerne erst in Europa.

§ 217. Japantalg. Japanisches Wachs.

Vorkommen. In der Mittelschicht der Früchtchen der japanischen Bäume *Rhus vernicifera*, DC., Uruschi-no-ki (Firnisbaum), und *Rhus succedanea* L., Rô-no-ki (Wachsbaum) oder Hagi; der erstere wird vorzüglich zwischen 37° und 39° nördl. Breite, der zweite mehr nur im Süden Japans, auf Hondo (Nippon), Shikoku und Kiushiu angebaut. Beide Arten sind übrigens auch in China, in Himalaya, in Java einheimisch. Die Früchtchen bleiben nach dem Blattfalle noch am Baume hängen, werden im Winter geerntet und zu beliebiger Zeit verarbeitet.

Darstellung. Man verfährt nicht überall gleich. In einigen Gegenden werden die Früchte gedroschen und die Stiele durch die Wanne beseitigt, worauf man die Früchte in einem Stampftroge entschält, die ganze Masse dämpft und in einer aus Bamburingen und Hanffasern gebildeten Presse auspresst. Man erhält hierdurch zunächst das in dem Fruchtgewebe enthaltene Fett. Die Presskuchen zerkleinert man, siebt das erschöpfte Fruchtgewebe ab, dämpft und presst den Rückstand nochmals. Um das Ausfliessen des Fettes zu erleichtern, wird bisweilen ein wenig des aus den Früchtchen der Labiate *Perilla ocimoides* L. gepressten Öles zugesetzt.

Die Samenkerne sind zwar fettreich, fallen aber so wenig ins Gewicht, dass ihr Fett, bezogen auf die ganze Frucht, nur 2.6 pC beträgt. Demnach scheint es nicht unzweckmässig, die Samen vermittelst der Wanne zu entfernen, wie es in anderen Gegenden geschieht, bevor man die Presse in Thätigkeit setzt. Die Ausbeute übersteigt 20 pC nicht erheblich; das Product, „Rô" (Wachs) genannt, wird durch Umschmelzen mit schwacher Lauge von seiner grünlich gelben Farbe befreit, an der Sonne gebleicht und in ziegelsteinförmigen Tafeln oder Blöcken in den Handel gebracht. Früher waren kreisrunde, planconvexe Kuchen von 12 cm Durchmesser gebräuchlich.

1880 betrug die Ausfuhr Japans 1 415 301 kg.

Eigenschaften. Der Japantalg ist hart, unter dem Hammer leicht springend, innen weiss, aussen gelblich, doch mit Palmitinsäure-Kryställchen weiss bestäubt, in dünnen Splittern mit Weingeist befeuchtet unter dem Microscop deutlich krystallinisch. Er besitzt einen schwächeren, weniger angenehmen Geruch, als das Bienenwachs, schmilzt bei 52° bis 55°, erstarrt bei ruhigem Stehen sehr langsam und nimmt nur allmählich wieder die frühere Festigkeit an. Sp. Gew. 0.97 bis 0.98.

Durch Ätzlauge wird er schon im Wasserbade vollständig und rasch verseift und selbst durch gesättigte Sodalösung oder Boraxlösung, womit man ihn während einiger Stunden im Wasserbade unter Umrühren erwärmt, schon in eine gallertartige Masse verwandelt, welche an Wasser ziemlich viel Seife abgibt. Kocht man Japantalg kurze Zeit mit Weingeist von 0.880 sp. Gew. unter Zusatz von gepulvertem, entwässertem Natriumcarbonat, so findet ebenfalls schon ein Anfang der Verseifung statt (siehe oben, § 212, S. 187), was zum Teil wohl auf der Gegenwart freier Fettsäuren beruht; der Japantalg erteilt schon heissem Wasser saure Reaction.

Zusammensetzung. Das Japanwachs ist richtiger als Talg zu bezeichnen, da es grösstenteils aus Palmitinsäure-Propenylester, Tripalmitin, $C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$, besteht. Künstlich dargestelltes Tripalmitin schmolz bei 60° und erstarrte wieder bei 45°.

Die Palmitinsäure schmelzt bei 62°, die Stearinsäure bei 69°.2; wenn man aber die Fettsäuren des Japantalges zu trennen versucht, so erhält man Portionen, welche erst bei 73° schmelzen, woraus zu schliessen ist, dass noch andere als die eben genannten Säuren, d. h. in Form der Propenylester, in dem Talge vorhanden sein müssen.

Gänzlich verschieden von dem Japantalge ist das ostasiatische, *Chinesische* oder *Japanische Insectenwachs*, *Pi-la* oder *Pe-la*. Dieses blätterig krystallinische, dem Walrate ähnliche Wachs wird durch die Thätigkeit der Schildlaus *Coccus Pe-la* Westwood abgesondert; man hängt ihre Eier, welche z. B. in Yünnan, der Südprovinz Chinas, einen bedeutenden

Handelsartikel bilden, an die jungen Triebe von *Fraxinus chinensis* ROXBURGH, die nach dem Ausschlüpfen des Insectes bald ganz von dem schneeweissen Wachse eingehüllt werden. In Japan findet man dieses Wachs auf *Ligustrum Ibota* SIEBOLD.

Das ostasiatische oder Pe-la-Wachs schmilzt bei 82° und lässt sich durch schmelzendes Kaliumhydroxyd, nicht auf nassem Wege, zerlegen in Cerotinalcohol (Cerylalcohol), $C^{27}H^{55}(OH)$, und Cerotinsäure (vermutlich $C^{27}H^{54}O^2$). Propenylester sind nicht vorhanden; der Cerotinalcohol ist einsäuerig, sein Cerotinsäureester, welcher eben den vorwiegenden Bestandteil des chinesischen Wachses bildet, ist daher $C^{27}H^{53}O.OC^{27}H^{55}$. Freie Cerotinsäure kommt in reichlicher Menge auch im Bienenwachse (Seite 233) vor.

Cerotinalcohol und Cerotinsäure krystallisiren gut und ebenso das Ceroten, $C^{27}H^{54}$(?), welches durch Erhitzen des ersteren erhalten wird. Mit einem Gemenge von Kalk und Kali erhitzt, verwandelt sich das chinesische Wachs beinahe ganz in Cerotinsäure. Im europäischen Handel kommt diese schöne Ware nicht vor.

Geschichte. In China scheint das Wachs der oben genannten Rhus-Arten seit dem XIII. Jahrhundert gebräuchlich zu sein. KÄMPFER wurde bei seinem Aufenthalte in Japan, 1690 bis 1692, mit Rhus succedanea und Rhus vernicifera und dem darauf vorkommenden Fette bekannt. Nach Europa gelangt dieses seit 1834 in einiger Menge.

§ 218. Muscatbutter. — Oleum Myristicae s. nucistae.

Die Samenkerne der *Myristica fragrans* HOUTTUYN, die sogenannten Muscatnüsse, geben durch Pressung ungefähr 25 pC Fett, welches sich bei 45° verflüssigt. Es wird auf den Bandainseln aus den bei der Ernte der Muscatnüsse abfallenden, nicht verkäuflichen Kernen dargestellt und in rechteckigen Tafeln in Palmblätter oder Pisangblätter eingeschlagen, in den Handel gebracht. Diese Droge unterscheidet

sich nicht von der im pharmaceutischen Laboratorium aus besten Nüssen zu gewinnenden Muscatbutter.

Sie ist rotbraun, besitzt den Geruch und Geschmack der Muscatnuss und besteht aus Propenylestern der Myristinsäure und vermutlich der Palmitinsäure und Ölsäure; der Myristinsäure-Ester, *Myristin*, schmelzt bei 31°. Myristinsäure, $C^{14}H^{28}O^2$, in der Muscatbutter zuerst aufgefunden, kommt auch in manchen anderen Fetten vor, z. B. in Leinöl, Mohnöl, Cocostalg, in der Kuhbutter, im Walrate und lässt sich aus der Muscatbutter gewinnen, indem man diese verseift, die Seife mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren im luftverdünnten Raume der Destillation unterwirft. Bei 100 mm Druck geht die Myristinsäure gegen 248° in reichlicher Menge über; sie schmelzt bei 53°.s.

Das Aroma der Muscatbutter ist durch darin aufgelöstes, ätherisches Öl (siehe bei Macisöl) bedingt, welches bis 6 pC beträgt; der braune Farbstoff löst sich zum Teil in leichtflüchtigem Petroleum, besser in Weingeist. Die letztere Auflösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid kaum dunkler gefärbt, durch Ammoniak nicht verändert. In der Masse des Fettes ist der Farbstoff nicht gleichmässig verteilt, daher das gefleckte Aussehen der Muscatbutter.

Die Kerne von *Myristica fatua* HOUTTUYN, die langen Muscatnüsse des indischen Archipelagus, liefern ein gleiches Fett.

Prüfung. Manche fremde Stoffe, mit denen der Muscatbutter nachgeholfen werden könnte, lassen sich durch das Microscop erkennen, bleiben beim Auflösen derselben in 4 Teilen Äther oder in 2 Teilen Schwefelkohlenstoff oder Petroleum zurück und verraten sich durch weingeistiges Eisenchlorid oder durch Ammoniak; reines Muscatfett wird von diesen Reagentien nicht verändert.

Geschichte. Muscatbutter wurde im XVII. Jahrhundert in den deutschen Apotheken dargestellt. Die Myristinsäure ist 1841 von PLAYFAIR in LIEBIG's Laboratorium entdeckt worden.

§ 219. Lorbeeröl. — Oleum Lauri.

Die Früchte der *Laurus nobilis* L. bestehen aus einer dünnen, zerbrechlichen, nicht aufspringenden Steinschale und zwei grossen Cotyledonen. Die erstere enthält Chlorophyll, Gerbstoff, Harz, ätherisches Öl, die Cotyledonen dagegen Amylum, 30 pC Fett und Laurin.

Das durch Pressen der erwärmten Früchte in ziemlicher Menge vom Garda-See, aus Griechenland und Creta in den Handel gebrachte Öl ist grün, körnig, von weicher Salbenconsistenz und stark aromatischem Geruche; es ist ein Gemenge der genannten Stoffe, Amylum ausgenommen. Einer der Hauptbestandteile ist der Ester der *Laurinsäure* (Laurostearinsäure), das *Laurostearin*, $C^3H^5(O.C^{12}H^{23}O)^3$, welches bei 45° schmilzt. Die Laurinsäure lässt sich noch aus manchen anderen Fetten erhalten; ob das Lorbeerfett auch Olein enthält, ist nicht erwiesen. Aus dem ersteren stellt man zunächst die Seife dar, zerlegt diese mit Salzsäure und destillirt das abgeschiedene Gemenge von Fettsäuren unter einem Luftdrucke von nur 100 mm, wobei zunächst, bei 225°.5, nahezu reine Laurinsäure, ungefähr 10 pC des Rohmateriales, übergeht; sie schmilzt bei 43°.5. Unter gewöhnlichem Drucke lässt sich die Laurinsäure nicht mehr unzersetzt destilliren, wie die in der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren (S. 212, § 224) ihr vorhergehenden Säuren von niedrigerem Moleculargewichte.

Das in nur sehr geringer Menge (ungefähr $^1/_8$ pC) aus dem Lorbeerfette zu destillirende ätherische Öl dreht links und entspricht der Formel $C^{10}H^{16}$; bei kräftiger Destillation reisst es bisweilen ein wenig Laurinsäure mit über. Das ätherische Öl enthält nicht (wie bisweilen behauptet wird) Eugenol.

Das *Laurin*, $C^{22}H^{30}O^3$, höchstens 1 pC des rohen Fettes betragend, kann diesem, nachdem das Chlorophyll durch Bleichen zerstört ist, oder besser, den entschälten Samenkernen vermittelst siedenden Weingeistes entzogen werden; es bildet

neutrale, leicht schmelzbare Prismen ohne Geruch und Geschmack.

Das Lorbeeröl dient im höchsten Norden, z. B. den Lappen und Samojeden, als Genussmittel.

Prüfung. Statt des echten Lorbeeröles trifft man bisweilen künstlich gefärbtes Fett, welchem meist das richtige Aroma abgeht. Die Färbung kann wohl vermittelst Chlorophyll täuschend nachgeahmt werden; wird dazu aber Curcuma und Indigo genommen, so ist der Nachweis leicht möglich. Man löst das Fett in Chloroform, wobei Indigo und Curcuma zurückbleiben, filtrirt ab, verdünnt mit Weingeist und destillirt das Chloroform unter weiterem Zusatze von Weingeist ab. Nach einigem Stehen in der Kälte scheidet sich das Laurostearin ab und eine schön gelbe fluorescirende Lösung von Curcumin bleibt zurück. Lässt man sie auf Filtrirpapier trocknen, welches mit Borsäurelösung getränkt und getrocknet war, so nimmt das Papier schön rote Farbe an und wird beim Besprengen mit Ammoniak vorübergehend blau oder violett. Sollte gleichzeitig Chlorophyll vorhanden sein, so würde es durch Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure zu der vom Laurostearin abgegossenen Flüssigkeit soweit entfärbt werden, dass die Curcuminreaction nicht verhindert wird.

Geschichte. Das Lorbeeröl wurde schon im Altertume, doch nur äusserlich, angewendet, wie z. B. DIOSCORIDES ausführlich erzählt.

Die Laurinsäure ist 1842 in LIEBIG's Laboratorium von THEODOR FRIEDR. MARSSON, nachmals Apotheker in Wolgast, entdeckt worden. Das 1842 von BONASTRE aufgefundene Laurin wurde 1853 von DELFFS analysirt.

§ 220. Leinöl. — Oleum Lini.

Der Leinsamen enthält gegen 30 pC Öl; bei der Darstellung im grossen werden, je nach der Beschaffenheit des in mehreren Sorten vorkommenden Samens, 20 bis 26 pC gepresst.

Die grössten Mengen Leinöl liefert England, vorzüglich Hull. Hamburg führt sehr viel Leinöl ein.

Kalt gepresstes frisches Leinöl ist heller, obwohl kaum bei bescheidensten Ansprüchen geniessbar, doch von milderem Geschmacke und geringerem Geruche, als in der Wärme gewonnenes, welches unangenehm riecht und scharf schmeckt. Das sp. Gew. des Leinöles = 0.936 bis 0.940 bei 15°, ist etwas höher als das der meisten fetten Öle; es bleibt noch bei — 20° flüssig. In dünner Schicht ausgebreitet, verwandelt sich das Leinöl in wenigen Wochen unter Bildung riechender Fettsäuren (Seite 212) und Vermehrung seines Gewichtes bis um 12 pC (obwohl dabei das Glycerin zerstört wird), doch ohne Färbung, in eine klare, elastische, klebende Masse, *Linoxyn*, welches sich, sehr im Gegensatze zum ursprünglichen Öle, nicht mehr in Äther, Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff löst, sondern nur in warmem Eisessige und nach längerer Zeit zum Teil daraus krystallisirt. Durch fein zerteiltes Blei, womit man das Leinöl anreibt, wird schon im Laufe weniger Tage eine Gewichtsvermehrung des Öles um 14 pC herbeigeführt.

Diese Eigenschaft kommt, wenn auch nicht in gleich hohem Grade, einigen anderen Ölen ebenfalls zu; man nennt diese daher samt dem Leinöle *trocknende Öle*. Dahin gehören neben Leinöl vorzüglich noch das Mohnöl, Walnussöl, Hanföl; im höchsten Grade jedoch, selbst weit mehr als beim Leinöle, ist diese rasche Verdickungsfähigkeit ausgeprägt bei dem Öle des Tung-Baumes, *Aleurites cordata* MÜLLER ARG. (Elaeococca verrucosa JUSSIEU), einer Euphorbiacee Chinas und Japans. Sonnenblumenöl (von Helianthus annuus), Traubenkernöl und andere trocknen weit langsamer und unvollständiger als Leinöl; Ricinusöl, Sesamöl, Leberthran, so wenig und so langsam, dass sie sich als Übergangsstufe zu den *nicht trocknenden Ölen*, z. B. zum Mandelöle, Olivenöle, Baumwollsamenöle, Erdnussöle (Arachis hypogaea), darstellen. Das Trocknen der Öle wird ebenfalls sehr beschleunigt und vervollständigt, wenn sie, mit Bleioxyd angerieben, der Luft dargeboten werden; das Leinöl

wird in dieser Weise im grössten Masstabe zu Anstrichen verwendet.

Ungefähr 80 pC des Leinöles bestehen aus dem neutralen Propenylester der Linoleïnsäure, dem *Linoleïn*, der Rest aus Oleïn, Palmitin und Myristin. In Berührung mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure verdickt es sich zwar etwas, geht aber nicht in Elaïdin über (§ 210). Mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit Schwefelsäure geschüttelt (Seite 190), nimmt das Leinöl nicht schön violette, sondern nur braune Farbe an.

Wenn das Leinöl mit Natron verseift und die durch wiederholtes Aussalzen gereinigte Seife, in viel Wasser gelöst, durch Chlorcalcium zersetzt wird, so erhält man linoleïnsaures Calcium, welches man presst, trocknet und in ätherischer Lösung mit Salzsäure zerlegt, um *Linoleïnsäure* abzuscheiden. Sie stellt nach dem Abdunsten des Äthers ein wenig gefärbtes, dünnflüssiges, selbst bei -18^0 nicht erstarrendes Öl vor. Ihre Zusammensetzung ist nicht sicher ermittelt (Seite 175). Sie reagirt sauer, wird durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure nicht fest und gibt bei der trockenen Destillation nicht Sebacinsäure (Seite 208). Linoleïnsäure nimmt begierig Sauerstoff auf; wird ihr Bleisalz, in Äther gelöst, in dünner Schicht der Verdunstung überlassen, wieder mit Alcohol übergossen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so scheidet sich farblose ölige *Oxylinoleïnsäure*, Linoxysäure, ab, welche bei 100^0 besonders bei Gegenwart von Alkalien blutrot wird. Für sich der Luft ausgesetzte Oxylinoleïnsäure geht in Linoxyn über; auch durch Erhitzen des Leinöles beinahe bis zur Entzündung erhält man eine zähflüssige, klebende, zu Buchdruckerschwärze dienende, bei längerer Erhitzung dem Linoxyn ähnliche Masse.

Heisses Leinöl vermag Spuren von Bleioxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, borsaurem oder essigsaurem Manganoxydul aufzunehmen und wird dadurch zu noch schnellerem Trocknen befähigt. Derartiges *gekochtes Leinöl, Leinölfirnis*, dient mit

den verschiedensten Farben, namentlich mit Bleiweiss und Zinkoxyd angerieben, als Grundlage der Anstriche.

Die schweren Dämpfe, welche das erhitzte Leinöl ausgibt, entzünden sich, wenn es sich der Temperatur von 290° nähert.

Der bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im Wasserbade in Leinöl unlösliche Schwefel wird bei stärkerer Erwärmung allmählich, zuletzt allerdings unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, bis zu 25 pC von dem Öle aufgenommen und bildet eine braunrote, nach dem Erkalten sehr zähe, elastische, in Terpentinöl lösliche Masse. Das jetzt kaum noch gebräuchliche *Oleum Lini sulfuratum* wird dargestellt durch allmähliches Eintragen von 1 Teil Schwefelblumen in 6 Teilen Leinöl, welches nicht ganz bis zur Entwickelung brennbarer Dämpfe erhitzt und hierauf vom Feuer weggenommen worden war; die Mischung erleidet dabei einen Gewichtsverlust von 3 bis 4 pC.

Wird Leinöl sehr vorsichtig mit nach und nach beizufügendem Schwefel der Destillation unterworfen, so lässt sich ein farbloses, bei 71° siedendes Öl, *Odmyl* ($C^8H^{18}S^2$ oder vielleicht $C^4H^{10}S$ — Butylmercaptan?), erhalten. In alcoholischer Lösung gibt es mit Sublimat einen krystallisirbaren Niederschlag.

Prüfung. Das Leinöl ist so billig und durch seine Eigenschaften, namentlich durch das Verhalten zu fein zerteiltem Bleie (oben, Seite 201) so ausgezeichnet, dass es nicht gut mit Vorteil gefälscht werden kann. Doch ist schon ein Zusatz von flüssigen Paraffinen, „Mineralölen", vorgekommen. Selbst wenig beträchtliche Mengen der letzteren werden alsbald das specifische Gewicht des Leinöles verringern. Handelt es sich um Paraffin von nicht allzuhohem Siedepuncte, so lässt es sich abdestilliren. Jedenfalls kann man Paraffine nachweisen, wenn man das zu prüfende Öl mit alcoholischem Natron verseift, die Seife mit Bimsteinpulver eintrocknet und mit Äther auszieht, welcher das Paraffin aufnimmt.

Geschichte. Die trocknenden Öle mit Einschluss des Ricinusöles, vorzugsweise aber wohl das Leinöl, wurden anfangs nachweislich, z. B. im IV. Jahrhundert unserer Zeitrechnung, als Bindemittel für die Malerei geschickt gemacht, indem man sie der Sonne aussetzte. Vom X. Jahrhundert an kochte man das Öl vermittelst Kalk und Bleiweiss zu Firnis, oder löste darin Sandarak, Fichtenharz oder Mastix auf, um es zu verdicken. Im XVI. Jahrhundert war der Leinölfirnis aus Danzig ein bedeutender Handelsartikel.

Schon BASILIUS VALENTINUS verstand es, Schwefel in Leinöl aufzulösen. Unter dem Namen des *Schmalkalder Schwefelbalsams* erfreute sich seit 1630 ein solches Präparat eines ziemlichen Ansehens; der Apotheker MATTHIAS SCHMIDT in Schmalkalden, gestorben 1655, hatte sich und seinen Erben dasselbe von Kaiser MATTHIAS privilegiren lassen. Diesem Schwefelbalsam wurden übrigens ausserdem noch Terpentinöl, Bernstein, Weihrauch, Mastiche, Myrrhe und andere Zusätze gegeben.

§ 221. Mohnöl. — Oleum Papaveris.

Die Mohnsamen enthalten bis 50 pC Öl, welches besonders in Nordfrankreich in grosser Menge gepresst wird. Es ist blassgelb, von mildem Geschmacke und sehr wohl geniessbar. Das specifische Gewicht, höchstens 0.924 bei 15 °, bleibt unter dem des Leinöles.

Mohnöl trocknet ebensogut wie das Leinöl und steht diesem auch in chemischer Hinsicht nahe. Für sich erhitzt, verdickt es sich noch leichter, als das Leinöl; durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht fest (§ 210, S. 180). Mohnöl gibt eine harte, Leinöl eine weiche Natronseife.

Die Hauptmenge des Mohnöles besteht aus dem Propenylester einer Säure, welche vielleicht Leinölsäure ist. Aus der geringen Menge krystallisirbarer Bestandteile des Mohnöles lässt sich Palmitinsäure und Stearinsäure gewinnen; Laurinsäure und Myristinsäure scheinen zu fehlen.

§ 222. Ricinusöl. — Oleum Ricini.

Die Ricinussamen liefern gegen $^3/_4$ ihres Gewichtes sehr weicher Kerne, woraus ungefähr 50 pC Öl gepresst werden können. Die grösste Menge wird in Bengalen dargestellt und in Bombay und Calcutta verschifft; indische Samen verarbeitet man auch in America, England und Italien, in letzterem Lande mit der geringen Menge der dort geernteten Ricinussamen.

Aus reinen Kernen in der Kälte gepresstes frisches Öl ist sehr blassgelblich und schmeckt nur schwach kratzend. Das Öl des Grosshandels ist meist deutlich, obwohl schwach gelblich, sehr dickflüssig, von besonderem Geruche und Geschmacke, nicht sauer; sein sp. Gew., $= 0.95$ bis 0.97 bei 15^0, ist weit höher als das irgend eines anderen der auf dem Weltmarkte erscheinenden fetten Öle.

In der Kälte trübt sich das Ricinusöl durch krystallinische, sich nicht leicht absetzende Flocken, aber erst bei etwa -18^0 erstarrt es butterartig. Dünne Schichten des Öles trocknen langsam ein.

Dem Ricinusöle kommt, je nach der Sorte, mehr oder weniger starkes Rotationsvermögen zu; es ist von anderen Ölen durch vollkommene Mischbarkeit mit Eisessig und absolutem Alcohol abweichend. Bei 25^0 mischt es sich sogar ohne Trübung mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 0.838 sp. Gew. Durch salpetrige Säure und Untersalpetersäure wird es langsam zu nicht leicht krystallisirendem *Ricinelaïdin* verdickt (II., Seite 180).

Das Ricinusöl besteht beinahe ganz aus dem neutralen Glycerinester der Ricinolsäure, dem *Ricinolein*, $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O^2)^3$, dessen feste Form das gleich zusammengesetzte Ricinelaïdin darstellt. Das Ricinolein ist von geringen Mengen der entsprechenden Verbindungen gewöhnlicher Fettsäuren, wie es scheint ausschliesslich der Palmitinsäure und Stearinsäure, begleitet. Letztere krystallisiren bei -10^0 aus dem mit $^1/_8$ Weingeist verdünnten öligen Gemische der aus Ricinusölseife vermittelst Salzsäure abzuscheidenden Fettsäuren heraus. Die

abgegossene Ricinolsäure wird an Bleioxyd gebunden, das Salz getrocknet, mit Äther ausgezogen und durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zerlegt (II., Seite 181). Weitere Reinigung beruht auf der Darstellung des Ammoniaksalzes, aus dessen wässeriger Lösung man ricinolsaures Baryum fällt. Die ersten Anteile des letzteren werden beseitigt, das rein weisse Salz wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt und endlich mit Salzsäure zerlegt.

Rascher kommt man zum Ziele, wenn man das Ricinusöl mit Natron verseift und 100 Teile der ausgesalzten und scharf gepressten Seife, in 600 Teilen Wasser aufgelöst, mit 5 Teilen Chlorcalcium, gelöst in 20 Teilen Wasser, fällt. Der Niederschlag, grösstenteils aus den Calciumsalzen der Säuren bestehend, welche die Ricinusölsäure begleiten, wird beseitigt und das Filtrat vollständig mit Chlorcalciumlösung gefällt. Das so erhaltene ricinölsaure Calcium wird nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Ricinolsäure vermittelst Äther aufgenommen, welcher sie beinahe farblos liefert.

Die *Ricinolsäure*, $C^{18}H^{34}O^3$, ein dickflüssiges, unter 0^0 körnig erstarrendes Öl von 0.94 sp. Gew. bei 15^0, rötet Lackmus, schmeckt sehr scharf und anhaltend kratzend und wirkt abführend. Es ist noch nicht ermittelt, ob die Öle der Samen anderer, mit Ricinus zunächst verwandter Euphorbiaceen ebenfalls Ricinolsäure enthalten.

Der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-2}O^3$, welcher die Ricinolsäure angehört, entsprechen auch die Convolvulinolsäure $C^{18}H^{34}O^3$ und die Jalapinolsäure (Orizabinolsäure) $C^{16}H^{30}O^3$, Abkömmlinge des Jalapenharzes und des Orizabaharzes (§ 250).

Trägt man unter Umschütteln in ein auf dem Wasserbade zu erwärmendes Gemisch von Ricinolsäure mit Wasser allmählich Phosphor und Jod ein, so wirkt der hierbei entstehende Jodwasserstoff auf die Säure und bildet ölige Jodstearidensäure:

$$C^{18}H^{34}O^3 + HJ = OH^2 + C^{18}H^{33}JO^2$$

Jodstearidensäure.

Wird diese letztere mit Zink und Salzsäure gekocht, so nimmt sie 3 H auf, gibt das Jod ab und geht in Stearinsäure über.

In Berührung mit salpetriger Säure verwandelt sich die Ricinolsäure ohne Änderung der Zusammensetzung in *Ricinelaïdinsäure*, welche sich ebensogut durch Verseifung des Ricinelaïdins erhalten lässt. Sie krystallisirt sehr schön in sauer reagirenden Büscheln, die bei 50° schmelzen.

Erhitzt man Ricinusöl in dem am besten vermittelst der Wasserluftpumpe herzustellenden, luftverdünnten Raume, so gehen ungefähr 40 pC desselben über, während der Rückstand nach dem Erkalten blasig erstarrt. In der Vorlage findet sich unter einer dünnen, wässerigen Schicht eine ölige Flüssigkeit, nahezu zur Hälfte bestehend aus *Heptylaldehyd (Önanthol)*, $CH^3(CH^2)^5CHO$, welches durch Rectification im luftverdünnten Raume gereinigt wird. Dasselbe ist dünnflüssig, von 0.827 sp. Gew. bei 17°, bei 154° siedend, von nicht eben unangenehmem Geruche. Mit den Bisulfiten der Alkalimetalle tritt es zu krystallisirenden Verbindungen zusammen und wird durch Salpetersäure zu *Önanthylsäure*, $C^7H^{14}O^2$, einer der Heptylsäuren, oxydirt. Eine geringe Menge derselben geht schon bei der Destillation des Ricinusöles selbst mit dem Aldehyde über, wie auch bei Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure auf Ricinusöl, Önanthylsäure gebildet wird. Sie ist ein schwach riechendes Öl von 0.934 sp. Gew., das erst bei −10° krystallisirt.

Wird der blasige Rückstand, von welchem das Önanthol abdestillirt worden ist, weiter erhitzt, so geht *Undecylensäure*, $C^{11}H^{20}O^2$, über, welche bei 24°.5 schmilzt und bei 295° siedet. Diese Säure und das Önanthol sind vermutlich Spaltungsproducte der Ricinolsäure: $C^{11}H^{20}O^2 + C^7H^{14}O = C^{18}H^{34}O^3$.

Ricinolsaures Natrium liefert bei vorsichtiger Erhitzung vorzüglich Önanthol; bei Überschuss von Natron und rascher Destillation geht nur wenig Önanthol und Heptylalcohol, $C^7H^{16}O$, über und als Hauptproducte entstehen unter Wasserstoffentwickelung secundärer *Octylalcohol* (Hexylmethylcarbinol), $C^6H^{13}.CHOH.CH^3$, und Sebacinsäure:

$$C^{18}H^{34}O^3 + 2\,NaOH = 2\,H + C^8H^{18}O + C^{10}H^{16}Na^2O^4$$

Ricinolsäure. Octylalcohol. Sebacinsaures Natrium.

Die Ricinusölseife wird nur so lange in einem eisernen Gefässe erhitzt, als sich Octylalcohol entwickelt; wenn man hierauf die Masse sogleich in Wasser schüttelt, die Lösung erwärmt und mit Salzsäure zersetzt, so krystallisirt beim Erkalten Sebacinsäure.

Der *Octylalcohol* riecht eigentümlich aromatisch, so dass sein Auftreten zur Nachweisung von Ricinusöl benutzt werden kann. Er ist ölig, von 0.828 sp. Gew. bei 23° und siedet bei 181°. Durch Chromsäure vorsichtig oxydirt, liefert er Methylhexylketon, $CH^3.CO.C^6H^{13}$, bei energischer Einwirkung weiterhin der Hauptsache nach Essigsäure und Hexylsäure *(Capronsäure)*:

$$2\,C^8H^{16}O + 14\,O = 2\,OH^2 + 2\,CO^2 + 4\,C^2H^4O^2 + C^6H^{12}O^2.$$

Methylhexylketon. — Essigsäure. — Capronsäure.

Die *Sebacinsäure*, $C^8H^{16}(CO\,OH)^2$, bildet bei 128° schmelzende sublimirbare Krystallblätter, die sich reichlich in siedendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Weingeist lösen und stark sauer reagiren. Die Jalapenharze und ihre Abkömmlinge liefern beim Kochen mit Salpetersäure neben Oxalsäure auch Sebacinsäure.

Beide gehören in die homologe Reihe von der Formel $C^nH^{2n-2}O^4$ oder $C^nH^{2n}(CO\,OH)^2$, woraus folgende Glieder bekannt sind:

$C^2\ H^2\ O^4$	Oxalsäure.	
$C^3\ H^4\ O^4$	Malonsäure, unter anderem durch Digestion der Äpfelsäure mit Kaliumdichromat zu gewinnen.	
$C^4\ H^6\ O^4$	Bernsteinsäure, vergl. § 204.	
$C^5\ H^8\ O^4$	Brenzweinsäure, vergl. Seite 156.	
$C^6\ H^{10}O^4$	Adipinsäure	durch Oxydation der Fette, auch des Ricinusöles selbst, mit Salpetersäure entstehend.
$C^7\ H^{12}O^4$	Pimelinsäure	
$C^8\ H^{14}O^4$	Korksäure (Suberinsäure)	
$C^9\ H^{16}O^4$	Azelaïnsäure	
$C^{10}H^{18}O^4$	Sebacinsäure.	
$C^{11}H^{20}O^4$	Brassylsäure, künstlich aus Erucasäure (Seite 182).	
$C^{17}H^{32}O^4$	Roccellasäure, in den Farbflechten vorkommend.	

Alle diese Säuren sind zweibasisch und mit Ausnahme der ersten und letzten, sowie der Bernsteinsäure, nicht in der Natur vorhanden. Ausser den eben aufgezählten Säuren sind mit diesen isomere Säuren, entsprechend der Malonsäure und den sieben nächstfolgenden Gliedern dieser Reihe dargestellt worden.

Wenn man Ricinusöl mit Schwefelsäure von ungefähr 1.84 sp. Gew. unter Vermeidung weit gehender Erhitzung zusammenbringt, so bildet sich eine in Wasser lösliche gepaarte Säure, Sulfonsäure, neben anderen Producten. Ein in dieser Weise verändertes Öl findet unter dem Namen *Türkischrotöl* in der Zeugdruckerei sehr ausgedehnte Verwendung. Auch andere fette Öle sind zur Darstellung von Rotöl geeignet, wenn auch in geringerem Grade, als das Ricinusöl.

Prüfung. Das Ricinusöl verträgt ansehnliche Zusätze anderer Öle, ohne seine Mischbarkeit mit Eisessig oder Weingeist einzubüsen. Bei beträchtlicheren Mengen jedoch entstehen nicht mehr klare Mischungen mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 0.888 sp. Gew. bei 25 °, auch wird das specifische Gewicht herabgedrückt. Auf Sesamöl wird es nach Seite 186 geprüft. Schüttelt man mit gleichviel Schwefelkohlenstoff verdünntes Ricinusöl mit Schwefelsäure von 1.88 sp. Gew. durch, so färbt sich das erstere bräunlich, aber wenigstens im Laufe der nächsten Minuten nicht schwarz. Letzteres würde bei Anwesenheit der meisten anderen fetten Öle eintreten.

Geschichte. Der Ricinusbaum war unter dem Namen Kiki und Kroton im griechischen Altertume wohlbekannt und das Öl seiner Samen medicinisch und technisch (§ 220, S. 204) verwendet. Im XVI. Jahrhundert wurde es zu Einreibungen benutzt (Oleum kikinum, Oleum de Cherva), aber als Purgans erst zu Ende des vorigen Jahrhunderts herbeigezogen; beträchtliche Einfuhren aus Indien nach England begannen nicht vor 1813.

§ 223. Tigliumöl. Crotonöl. — Oleum Tiglii, Oleum Crotonis.

Die Samen von *Croton Tiglium* L. geben ungefähr $^2/_3$ ihres Gewichtes Kerne, welche bis 60 pC fettes Öl enthalten, so dass man durch zweimaliges Pressen der Samen gegen 30 pC der letzteren an Öl erhalten kann. Dieses sehr gefährliche Geschäft, welches den Arbeitern heftigen Husten und Hautentzündungen zuzieht, wird nur in wenigen Fabriken betrieben.

Das sp. Gew. des Tigliumöles schwankt zwischen 0.942 und 0.95. Das Öl ist mehr oder weniger dunkelbraun, dickflüssig, von eigentümlichem Geruche, äusserst kratzendem Geschmacke und saurer Reaction. Es dreht die Polarisationsebene nach links, wenigstens nach der Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff. Durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht verdickt und löst sich nicht erheblich in Eisessig. Je nach der Darstellungsweise und dem Alter des Öles ist es mehr oder weniger in Weingeist löslich. Auf der Haut ruft das Crotonöl Entzündung hervor und entfernt sich auch durch seine äusserst heftig drastische Wirkung von den geniessbaren Ölen. Die gleichen gefährlichen Wirkungen kommen auch den Ölen anderer Euphorbiaceen zu, welche derselben Gruppe der Crotoneen angehören, wie Croton Tiglium.

Das Crotonöl enthält Glycerinester mehrerer Glieder der gewöhnlichen Fettsäurereihe, namentlich auch der Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Baldriansäure und der bei gewöhnlicher Temperatur festen Säuren, besonders der Palmitinsäure, begleitet von Ölsäure und leichtflüchtigen Säuren der Ölsäurereihe (oder ihren Estern?). Zum Teil sind diese Säuren schon in freiem Zustande vorhanden.

Ferner lässt sich aus dem Öle *Tiglinsäure,* $CH^3.CH:C(CH^3)CO\,OH$ (Methylcrotonsäure) gewinnen, welche der oben, § 210, S. 182, erwähnten Reihe der Acrylsäure von der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ oder $C^nH^{2n-1}CO\,OH$ angehört. Das ätherische Öl der römischen Chamille (Anthemis nobilis) enthält einen Amyl-Ester der Tiglinsäure. Die in heissem,

weniger in kaltem Wasser löslichen Krystalle der letzteren schmelzen bei 64° und gelangen bei 198° zum Sieden.

In dem eben genannten Chamillenöle kommen ferner Ester der *Angelicasäure* (§ 210, S. 182) vor, welche auch, in freiem Zustande, in der Angelicawurzel enthalten ist. Die Krystalle der Angelicasäure schmelzen bei 45°; wird sie längere Zeit auf ihren Siedepunct, 185°, erhitzt, so verwandelt sie sich in die mit ihr isomere Tiglinsäure.

Eine Säure von der Formel $C^4H^6O^2$, welche als Crotonsäure bezeichnet worden war, ist in dem Öle ebensowenig vorhanden, als Angelicasäure.

Das Crotonöl mischt sich in der Regel klar mit dem gleichen Volum absoluten Alcoholes, aber ein grösserer Zusatz des letzteren bewirkt eine Trennung des Gemisches in zwei Schichten. Die leichtere, obere, enthält den blasenziehenden Anteil des Öles, während in der unteren Schicht die purgirenden Substanzen vorhanden sind. Es ist jedoch nicht gelungen, die wirksamen Stoffe zu isoliren und die frühere Annahme eines besonderen, hautrötenden *Crotonöls* hat keine genügende Bestätigung gefunden.

Die *Prüfung* eines Öles von so verwickelter Mischung ist nur in der Weise befriedigend durchzuführen, dass man sich seiner Wirksamkeit versichert, wobei man es nicht an der strenge gebotenen Vorsicht fehlen lassen darf.

Geschichte. Das Öl der schon im XVII. Jahrhundert in Deutschland gebrauchten Tigliumsamen ist erst 1821, zuerst in England, zu medicinischer Verwendung gelangt und wurde anfangs zu hohen Preisen und häufig verfälscht aus Indien eingeführt.

XXX. Seife und Pflaster.

§ 224. Übersicht.

Die in § 194 und 209 erwähnte Reihe homologer Fettsäuren von der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}O^2$ oder $C^nH^{2n+1}COOH$ hat bis jetzt folgende Glieder aufzuweisen, abgesehen von den isomeren Säuren, welche mit Ausnahme der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure bei den übrigen Gliedern möglich, aber allerdings nur erst zum geringeren Teile bekannt sind.

Ameisensäure	CH^2O^2	riechende, flüchtige Fettsäuren, unter 31 ° flüssig.	
Essigsäure	$C^2H^4O^2$		
Propionsäure	$C^3H^6O^2$		
Buttersäure	$C^4H^8O^2$		
Baldriansäure	$C^5H^{10}O^2$		
Capronsäure	$C^6H^{12}O^2$		
Önanthsäure	$C^7H^{14}O^2$		
Caprylsäure	$C^8H^{16}O^2$		
Pelargonsäure	$C^9H^{18}O^2$		
Caprinsäure	$C^{10}H^{20}O^2$		
Undecylsäure	$C^{11}H^{22}O^2$		
Laurinsäure	$C^{12}H^{24}O^2$.	Schmelzpunct	43 °.8
Tridecylsäure	$C^{13}H^{26}O^2$	„	40 °.5 (künstl. dargestellt)
Myristinsäure	$C^{14}H^{28}O^2$	„	53 °.8
Pentadecylsäure	$C^{15}H^{30}O^2$	„	51 °.0 (künstl. dargestellt)
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	„	62 °.0
Margarinsäure	$C^{17}H^{34}O^2$	„	59 °.0 (künstl. dargestellt)
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$	„	69 °.2
Nondecylsäure	$C^{19}H^{38}O^2$	„	66 °.5 (künstl. dargestellt)
Arachinsäure	$C^{20}H^{40}O^2$	„	75 °
Medullinsäure	$C^{21}H^{42}O^2$	„	72 °.5
Behensäure	$C^{22}H^{44}O^2$	„	73 °
Lignocerinsäure (Gingkosäure und Paraffinsäure)	$C^{24}H^{48}O^2$	„	80 °.5

Hyänasäure	$C^{25}H^{50}O^2$.	Schmelzpunct	78°	
Cerotinsäure	$C^{27}H^{54}O^2$	„	78°	Wachs-säuren.
Geocerinsäure	$C^{28}H^{56}O^2$	„	82°	
Melissinsäure	$C^{30}H^{60}O^2$	„	88°.5	

Wo einfach von Fettsäuren die Rede ist, pflegen die Säuren dieser Reihe gemeint zu sein.

Eine zweite Reihe fetter Säuren, die der *Acrylsäure*, ist § 210 erwähnt worden; auch die vereinzelt dastehende *Linolĕïnsäure* und die *Ricinolsäure*, sowie die Ricinelaïdinsäure können Seifen liefern.

In den Fetten der Pflanzen und der Tiere kommen zahlreiche Säuren jener beiden ersten Reihen vor; nämlich aus der Acrylsäurereihe die vier letztgenannten, aus der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren vorzüglich solche mit mehr als 4 Atomen Kohlenstoff in gerader Zahl.

Die Natriumsalze und Kaliumsalze der Fettsäuren im weiteren Sinne werden unter dem Namen Seife verstanden, hauptsächlich aber sind es die Salze der Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Oleïnsäure, welche die Seifen darstellen. Die verschiedenen Wachsarten zieht man zur Bereitung der Seifen nicht herbei, weil sie durch wässerige Alkalien nicht leicht genug angegriffen werden und das Wachs überhaupt besser anderen Zwecken dient.

Die allgemeinen Eigenschaften der Salze der eben hervorgehobenen beschränkten Anzahl Fettsäuren, welche man als „*Seifensäuren*“ bezeichnen kann, sind so sehr übereinstimmend, dass die Auswahl der Säuren, welche in die Zusammensetzung der Seifen einzugehen haben, weniger in Betracht kommt. Doch liefern die kohlenstoffreicheren Säuren festere Seifen als die niedrigeren Glieder derselben Reihe, die Ölsäure hingegen gibt sehr weiche Seifen. Von grösserem Einflusse aber ist die Natur der Basis. Hier zeigt das Natrium die Neigung, härtere, leichter krystallisirende Salze zu bilden als das Kalium. Die Natriumseifen sind durchweg fester und trocknen an der Luft aus; die Kaliumseifen, besonders das ölsaure Kalium, sind

schmierig und ziehen Wasser an. Jedoch sind Natriumsalze in den Seifen, wie das Microscop lehrt, zwar unzweifelhaft in krystallinischer Form vorhanden, aber die weichen Kryställchen sind so klein, dass sie der Ware ein eigentlich krystallinisches Aussehen nicht geben.

Die Darstellung der Natronseifen wird häufig mit der Destillation des Glycerins (§ 193) verbunden oder sofort vermittelst Natronlauge durchgeführt, so dass die Glycerinester (Propenylester), in Fettsäuren und Alcohol zerlegt, Natriumsalze, d. h. Seife und Glycerin liefern.

Ein z. B. aus Oleïn und Palmitin bestehendes Fett unterliegt folgenden Reactionen:

$$C^3H^5(C^{18}H^{33}O^2)^3 + 3\,NaOH = \underset{\text{Glycerin.}}{C^3H^5(OH)^3} + 3\,\underset{\substack{\text{Natriumoleat,}\\ \text{Oleïnseife.}}}{C^{18}H^{33}NaO^2}$$

$$\underset{\text{Palmitin.}}{C^3H^5(C^{16}H^{31}O^2)^3} + 3\,NaOH = C^3H^5(OH)^3 + 3\,\underset{\substack{\text{Natriumpalmitat,}\\ \text{Palmitinseife.}}}{C^{16}H^{31}NaO^2}$$

Das Moleculargewicht des Palmitins ist 806, das des palmitinsauren Natriums = 278; 806 Teile Palmitin liefern $3 \times 278 = 834$ Teile Seife oder 100 Teile Palmitin geben 103.4 Seife. Aus 884 Oleïn entstehen 912 Seife, oder aus 100 Teilen 103.1.

Die Natronseifen mancher Fette, z. B. des Cocostalges, sind ausgezeichnet durch das Vermögen, sehr grosse Mengen Wasser, zwar nicht etwa als Krystallwasser aufzunehmen, aber doch so einzulagern, dass sie trotzdem eine gewisse Festigkeit behalten; Seifen mit 60 pC Wasser sind sehr gewöhnlich und der Seifensieder versteht es sogar, aus 100 Teilen Fett bis 300 Teile Seife zu gewinnen.

Die „Seifensäuren" (Seite 213) bilden nur mit Alkalimetallen wasserlösliche Verbindungen, Seifen; aber selbst diese sind in kaltem Wasser nicht sehr reichlich löslich und bilden damit leicht Gallerte, welche bei beträchtlichem Seifengehalte sehr steif sein kann.

Die Brauchbarkeit der Seifen zum Waschen beruht hauptsächlich darauf, dass die verschiedensten Substanzen von ihren

Lösungen benetzt und zum Teil emulgirt werden. Fett, welches einen der gewöhnlichsten Bestandteile des „Schmutzes" bildet, wird z. B. in dieser Weise von warmer Seifenlösung angegriffen und weggeführt.

Man hatte sich auch wohl vorgestellt, dass die Auflösung der Seife in viel Wasser in saures Salz und basisches Salz oder richtiger in freies Alkali zerfalle und dass das letztere alsdann besonders in der eben besprochenen Art zur Wirkung komme. Es scheint aber, dass solche Salze der Fettsäuren nicht existiren. Und dass freies Alkali in einer Seifenlösung nicht vorhanden sein kann, ist leicht zu beweisen. Dem Lackmus und Phenolphtaleïn gegenüber reagirt nicht allzu sehr verdünnte Seifenlösung alkalisch, aber Phenolphtaleïn ruft keine Rötung mehr hervor, wenn 1 Teil Seife, in mehr als 4000 Teilen Wasser gelöst, vorhanden ist. Wäre freies Natron die Ursache der Rötung, so müsste diese bei einer Verdünnung von 1 auf 4000 eintreten, da das Phenolphtaleïn imstande ist, noch sehr viel weniger freies Alkali anzuzeigen. Ferner verändert sich Calomel nicht, wenn man ihn fein zerrieben mit einer Seifenlösung schüttelt, gleichgültig, ob in derselben 1 Teil Seife in 10 oder in 10 000 Teilen Wasser vorhanden ist. Aber Calomel wird geschwärzt, wenn man ihn mit alkalischen Lösungen schüttelt, so z. B. mit einer Auflösung, welche nur noch 1 Teil KOH in 35 714 Teilen Wasser enthält. Enthielte eine verdünnte oder concentrirte Seifenlösung freies Alkali, so würde der Calomel geschwärzt, wie es in der That eintritt, wenn man auch nur Spuren von caustischem Alkali zusetzt. Bei längerer Berührung des Calomels mit der Seifenlösung, besonders bei Siedehitze, tritt allerdings Schwärzung des Calomels ein.

Die Seifenlösungen besitzen das Vermögen, mit Wasser stark zu schäumen; wenn die Seife in mehr als ungefähr 5000 Teilen Wasser gelöst ist, so verschwindet der Schaum alsbald wieder, wenn die Auflösung ruhig steht.

Decocten der Wurzeln, Rinden, Früchten verschiedener Pflanzen kommt diese Eigenschaft ebenfalls und zwar zum Teile

noch in höherem Grade zu. Solche Decocte, z. B. von der Seifenwurzel, von der Rinde der *Quillaia Saponaria*, der Früchte von *Sapindus*-Arten, dienen sehr gut zum Waschen von feinen Zeugen. Es ist daher wohl anzunehmen, dass auch beim Waschen mit Seife dieses Schäumen in Betracht kommt.

Geschichte. Die alte Welt bediente sich allerdings der Aschenlauge und des gefaulten Urins (des Ammoniumcarbonates wegen) zum Waschen, aber in früher Zeit wenigstens nicht der Seife. Dass die in Bibelübersetzungen genannte Seife wirklich dieses Präparat betreffe, ist nicht zu beweisen. PLINIUS schreibt dessen Erfindung den Galliern zu. Das Wort Sapo ist keltischen Ursprunges.

PLINIUS wusste, dass die Seife am besten aus Buchenasche und Bockstalg bereitet werde und dass bei den Germanen harte und flüssige Seife (letztere vielleicht Kaliseife?) im Gebrauche sei. Immerhin hat Pompeji den Beweis geliefert, dass die Seifensiederei auch von den Römern betrieben wurde. Im II. Jahrhundert nach Chr. wird von GALENUS bestätigt, dass die Seife, vorzüglich deutsche, zum Reinigen diene.

AËTIUS erwähnte im VI. Jahrhundert die schwarze Seife, welche damals auch wohl schon medicinische Verwendung fand. Ebenso finden sich schwarze und weisse Seife genannt in Arzneibüchern von Wales aus dem XIII. Jahrhundert. Im Mittelalter war die Kunst des Seifensiedens, wie so mancher andere Zweig chemischer Industrie, besonders in Venedig einheimisch und die *venetianische Seife* mit Recht berühmt; seit langem jedoch pflegt unter diesem Namen eine geringe, oft sogar kreidehaltige Ware vorzukommen.

§ 225. Medicinische Seife. — Sapo medicatus.

Darstellung. Die zum innerlichen Gebrauche bestimmte Seife ist eine trockene Natronseife, welche aus Olivenöl dargestellt werden kann. Für dieses lässt sich nicht ein Moleculargewicht angeben, da es (§ 209, S. 174), wie alle in der

Natur vorkommenden Fette, ein wechselndes Gemenge ist, doch darf angenommen werden, dass das Öl im Durchschnitte aus 2 Teilen Oleïn und 1 Teil fester Fette, hauptsächlich Palmitin bestehe. Das Moleculargewicht des Oleïns ist 884, Palmitin = 806; $2 \times 884 + 806 = 2574$, wonach für Olivenöl $\frac{2574}{3} = 858$ gesetzt werden mag. NaOH = 40 und da zur Verseifung eines Mol. Propenylester (§ 193, S. 106), 3 Mol. Basis erforderlich sind, so müssen $3 \times 40 = 120$ Teile NaOH genommen werden. Diese letzteren sind enthalten in 800 Teilen einer Natronlauge von 15 pC (sp. Gew. 1.159 bis 1.168). Nach der Gleichung $858 : 800 = 100 : 93.2$ sind auf 100 Teile Olivenöl 93.2 Teile jener Lauge erforderlich.

Sollte aber in dem Öle das Palmitin oder Fette mit noch niedrigerem Moleculargewichte vorherrschen, so würden 800 Teile Lauge nicht genügen. Schon deshalb ist es rätlich, mehr Natron anzuwenden; ein Überschuss davon wird ohnehin die Verseifung sehr beschleunigen. Daher schreibt die Praxis mit Recht 120 Teile Lauge auf 100 Teile des zur verseifenden Fettes vor, und zwar um so zweckmässiger, wenn man ein Gemenge von Olivenöl mit Schweineschmalz verarbeitet. Dadurch wird die Menge des Oleïns erheblich vermindert und die Seife fällt härter aus, weil die Palmitinsäure festere Seifen gibt, als die Ölsäure. Es empfiehlt sich daher, auf 100 Teile des Fettes z. B. 120 Teile Lauge von 15 pC zu verwenden.

Nachdem die Verseifung im Wasserbade eingeleitet worden ist, bleibt die Mischung noch wegen geringer Mengen unangegriffenen Fettes trübe. Durch Zusatz von 12 Teilen Weingeist wird die Verseifung des letzteren alsbald vermittelt und unter Zusatz von 20 Teilen Wasser vollendet. Dass dieses erreicht ist, erkennt man an der Durchsichtigkeit des „Seifenleimes", welcher sich mit gleichviel heissem Wasser ohne Abscheidung von Öltropfen mischen lassen muss.

Die Auflösungen der Salze der Alkalimetalle sind unfähig Seife aufzunehmen, was zur Abscheidung der Seifen benutzt wird. Gibt man zu dem aus den obigen Quantitäten Lauge

und Öl erhaltenen Seifenleime 25 Teile Kochsalz, gelöst in 80 Teilen Wasser, so erhebt sich bei weiterem Kochen die Seife alsbald als eine nach dem Erkalten feste Schicht. Wenn das Kochsalz Magnesium oder Calcium enthält, so würden durch Umsetzung mit der Seife die entsprechenden unlöslichen Salze (§ 15, I., S. 56) gebildet werden. Um dieses zu vermeiden, müssten Calcium und Magnesium zuvor vermittelst Soda aus der Kochsalzlösung gefällt werden.

Die Seife wird abgehoben, durch wiederholtes Waschen mit wenig destillirtem Wasser und Pressen von Unterlauge befreit und durch Erwärmen mit wenig Wasser soweit verflüssigt, dass sie sich in Formen ausgiessen lässt. Nach dem Erkalten wird sie in Stücke geschnitten, welche man austrocknet und pulvert.

Wären in dem zur Verseifung gewonnenen Öle auch Ester der nicht Seife bildenden Fettsäuren, also namentlich der fünf ersten aus der (Seite 212) genannten Reihe, vorhanden gewesen, so würden sich nunmehr in der Unterlauge ihre leicht löslichen Natriumsalze neben Glycerin vorfinden.

Eigenschaften. Die medicinische Seife ist ein weisses, geruchloses Pulver, welches sich im fünffachen Gewichte Wasser oder Weingeist (sp. Gew. 0.880) in der Wärme klar auflöst. Lackmuspapier wird durch die Auflösungen blau, Phenolphtaleïnpapier rot gefärbt. In der Kälte erstarren jene Seifenlösungen zu durchsichtigen oder durchscheinenden weichen Massen; in der mit Hülfe von Weingeist dargestellten Lösung (Opodeldok) schiessen nach einiger Zeit krystallinische Gruppen der Natriumsalze fester Fettsäuren an.

Bringt man ein Stück Seife auf einem Siebe aus Platindraht oder Seide in eine grössere Menge kalten Wassers, so dass dieses die Seife bedeckt, so sinkt eine trübe Lösung A zu Boden und auf dem Siebe bleibt eine Gallerte B; um letztere durch das Sieb zu bringen, sind sehr grosse Mengen Wasser erforderlich, ohne doch klare Lösungen zu liefern, obwohl B sich in der Wärme völlig klärt.

Die Auflösung A verliert die Fähigkeit zu schäumen, sobald sie weniger als 1 Teil Seife in ungefähr 4000 Teilen Wasser enthält, und vermag alsdann auch nicht mehr Phenolphtaleïn mit roter Farbe zu lösen. Hieraus geht hervor, dass in A nicht freies Alkali vorhanden sein kann und das gleiche gilt schliesslich auch von B. Calomel wird durch freies Alkali geschwärzt (Seite 215), aber die beliebig verdünnte Seifenlösung zeigt nicht die geringste Wirkung auf Calomel. Es ist daher nicht anzunehmen, dass die Seife durch kaltes Wasser zersetzt werde, aber bei Anwendung von heissem Wasser erhält man allerdings Lösungen, welche den Calomel zu zersetzen vermögen.

Prüfung. Die eingehendere Prüfung der Seife überhaupt kann zunächst die Vollständigkeit der Verseifung betreffen. Unverseiftes Fett würde von warmem Wasser nicht aufgelöst werden, sondern mit der Seifenlösung eine trübe Flüssigkeit bilden. Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Äther lösen dagegen unverseiftes Fett auf, nicht aber die Seife. Wenn man letztere fein gepulvert, bei 100° vollständig austrocknet, so darf sie an jene Flüssigkeiten auch in der Wärme nichts abgeben.

Zweitens kommt der Wassergehalt in Betracht, der schon durch die mit Recht zu fordernde Pulverform der Seife auf ein geringes Maas beschränkt ist. Über die Menge der vorhandenen Seife gibt die Abscheidung und Wägung der Fettsäuren Aufschluss, wenn man den Versuch gleichzeitig mit einer vorschriftsmässigen Seife ausführt. Die zum Zwecke der Wägung wünschbare Festigkeit lässt sich den Fettsäuren erteilen, wenn man sie mit einer gewogenen Menge Paraffin zusammenschmilzt. Man befreit die Fettsäuren vollständig von Wasser, indem man sie in einem tarirten Kölbchen erwärmt und trockene Luft durchleitet, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt.

Warme Seifenlösung gibt mit Quecksilberchloridlösung einen nicht gefärbten Niederschlag von Quecksilbersalzen der Fettsäuren, enthält aber die Seife freies Alkali oder Carbonat, so

werden braune Quecksilberoxychloride oder gelbes Oxyd gefällt. Aber diese Reaction geht lange nicht so weit, wie die oben, Seite 215, erwähnte Schwärzung des Calomels. Wenn man 5 Teile Seife, in 50 Teilen warmen Wassers gelöst, mit 1 Teil Calomelpulver schüttelt, so muss dieses weiss bleiben, wenn man auch nachher noch beliebige Mengen heissen oder kalten Wassers zusetzt. Der geringste Gehalt an freiem Alkali bewirkt die Schwärzung des Calomels.

Wenn man die Seife in Wasser löst und vermittelst Salzsäure die Fettsäuren abscheidet, so muss die filtrirte Flüssigkeit farblos sein und darf keine anderen Basen als Natron enthalten; in der medicinischen Seife darf auch Glycerin nicht vorkommen.

Fichtenharz und Colophonium geben mit Natron und Kali Salze der Abietsäure oder Pimarsäure, welche, mit Seife gemischt, als *Harzseifen* in den Handel kommen. Werden aus einer solchen Ware die Säuren abgeschieden und getrocknet, so lässt sich die Harzsäure mit Eisessig ausziehen, worin die Fette und Fettsäuren fast gar nicht löslich sind. Auch in erwärmtem, verdünntem Weingeiste von nur 60 Gewichtsprocenten löst sich die Harzsäure reichlicher, als die Fettsäuren. Der Schmelzpunct der Harzsäure (Abietsäure) liegt bei ungefähr 130°, d. h. mindestens 60° höher, als irgend eine der hier in Betracht zu ziehenden Fettsäuren. Ferner wäre zu erinnern, dass die Abietinsäure z. B. mit Rotationsvermögen ausgestattet ist, die Fettsäuren aber nicht, und endlich, dass die Magnesiumsalze der Harzsäuren in Weingeist löslich sind, weit weniger oder gar nicht aber die der Fettsäuren. Man hat also das Gemenge der Säuren beider Classen in Weingeist aufzulösen und bei Siedehitze mit weingeistigem Chlormagnesium unter Zusatz von wenig Ammoniak zu versetzen; die Salze der Fettsäuren werden niederfallen und diejenigen der Harzsäuren bleiben nach dem Erkalten in Auflösung. Auch sind die Silbersalze der Harzsäuren in Äther löslich, nicht aber diejenigen der Fettsäuren.

Die Darstellung der zu häuslichen und technischen Zwecken erforderlichen Seifen geschieht heutzutage nicht mehr mit der Sorgfalt, wie sie für die medicinische Seife erforderlich ist. Eine zum „Kerne" gesottene, d. h. mit Kochsalz abgeschiedene Seife, *Kernseife*, pflegt nicht mehr fabricirt zu werden, sondern man lässt die Mischung mit sehr schwacher Lauge oder mit Wasser sieden, bis sie sich damit zu einer nach dem Erkalten mehr oder weniger erhärtenden Masse vereinigt. Diese *geschliffene Seife* wird aber weiterhin noch sehr gewöhnlich ersetzt durch die *gefüllte Seife*. Man führt nämlich das Aussalzen nicht ganz durch, so dass sich die Lauge nur unvollständig von der Seife scheidet und letztere nach dem Erkalten, obwohl sie mehr oder weniger fest wird, bedeutende Mengen Wasser, bis zum doppelten ihres Gewichtes, zurückhält. Das Cocosnussöl besitzt im höchsten Grade diese wasserbindende Kraft. Gute Kernseife enthält bis 80 pC Fettsäuren und ungefähr 10 pC Wasser, geschliffene Seife oft unter 50 pC Säuren bei 40 pC Wasser.

Wo ein Interesse zu genauer Prüfung dieser Seifen vorliegt, müssten besonders der Wassergehalt und die Menge der Fettsäuren verglichen werden.

Ausser den für die Prüfung der Seife hervorgehobenen Gesichtspuncten kann hier noch in Frage kommen, ob Talgseife und nicht Ölseife vorliege. Beide geben bei der oben, Seite 181, angedeuteten Behandlung ölsaures Blei an den Äther ab, die erstere aber sehr viel weniger; um über die Menge ein Urteil zu gewinnen, müssen gleichzeitig Gegenversuche angestellt werden.

§ 226. Kaliseife. — Sapo kalinus.

Die den Natronseifen entsprechenden Kaliverbindungen, besonders die aus Olein oder oleïnreichen Fetten dargestellten, geben nicht so harte Massen, sondern vorzugsweise „*Schmierseifen*", und namentlich ist dieses der Fall bei den unreinen

Präparaten, welche aber den medicinischen und technischen Anforderungen vollkommen genügen.

Darstellung. Kalilauge wird mit dem Fette zu einem gleichmässigen Seifenleime von entsprechender Consistenz gekocht, welcher ausser den Kalisalzen der Fettsäuren Glycerin enthält, sofern nicht nur rohe Ölsäure verarbeitet wurde. Von Aussalzen (oben, Seite 217) kann nicht die Rede sein, indem Kochsalz und oleïnsaures oder palmitinsaures Kalium ihre Basen austauschen würden.

Zur Schmierseife verwendete man früher das durch Chlorophyll grün gefärbte Hanföl und erhielt ein grünes Product, *Sapo viridis;* als geringe Thransorten herbeigezogen wurden, fiel die Schmierseife sehr dunkelbraun und übelriechend aus und wurde, bisweilen auch noch durch gerbsaures Eisen gefärbt, als *Sapo niger* bezeichnet. Jetzt werden sehr häufig rohe Ölsäure, Leinöl, Baumwollsamenöl, Rüböl oder verschiedenartige Fettrückstände dazu verwendet und eine mehr braungelbe, durchsichtige, nicht eigentlich übelriechende Ware erhalten. Ein geringer Teil der zur Verseifung benötigten Kalilauge pflegt auch durch das billigere Ätznatron ersetzt zu werden, wodurch der Fabricant ausserdem den Vorteil erlangt, der Seife noch sehr grosse Mengen Wasser einverleiben zu können. Eine derartige gemischte Kali-Natron-Seife vermag, besonders wenn sie auch noch überschüssiges caustisches oder kohlensaures Alkali enthält, über 50 pC Wasser zu binden, ohne die richtige Consistenz zu verlieren.

Die Eigenschaften der Kaliseife dürfen bis zu einem gewissen Grade allerdings ohne Schaden schwanken, und wechseln thatsächlich innerhalb weiter Grenzen. Dazu kommt noch, dass ihr oft mancherlei Zusätze gegeben werden, wie z. B. unverseifte Fette, Harz, Stärkemehl, Wasserglas, mit Kalk neutralisirte Indigolösung, um die gelbe Farbe in grün umzuwandeln.

Eine zu medicinischen Zwecken dienliche Kaliseife erhält man durch Erwärmen von 100 Teilen Leinöl mit 135 Teilen Kalilauge (1.145 sp. Gew. = 17 pC KOH) auf dem Dampf-

bade. Wenn nach fleissigem Umrühren die Verseifung im Gange ist, lässt man die trübe Mischung erkalten, gibt 25 Teile Weingeist (0.88 sp. Gew.) dazu, erwärmt, bis die Seife klarer wird, erhitzt, unter allmählichem Zusatze von 20 Teilen Wasser, bis zur völligen Durchsichtigkeit und dampft endlich auf 150 Teile ein.

Eigenschaften. Man erhält auf diese Art eine braune, weiche, amorphe Masse ohne auffallenden Geruch, deren Gewicht an der Luft nicht sehr bedeutende Schwankungen erleidet. Die Zunahme einer kleinen Menge der Seife, welche in einem offenen Becherglase $1^1/_2$ Jahre lang gestanden hatte, betrug 10 pC. — In dünner Schicht über Schwefelsäure getrocknet, lässt die Seife nach einigen Wochen krystallinische Gruppen erkennen, bleibt aber doch immer mit dem Pistill bei 15° knetbar und erweicht bei 100°. Über Schwefelsäure vollständig getrocknet, zieht die Seife im Laufe einiger Monate 43 pC Wasser an, wenn sie der Luft in dünner Schicht frei dargeboten wird.

Bei 15°, rascher in der Wärme, gibt sie mit 3 Teilen Wasser eine klare, gelbliche Lösung von alkalischer Reaction, welche jedoch damit geschüttelten Calomel nicht schwärzt. Die Seife enthält daher nicht freies Alkali. Dieses ist aber bei der Schmierseife des Handels gewöhnlich der Fall; man muss also in der Praxis genau zwischen den beiden Arten dieses Präparates unterscheiden. In der Wärme vermag allerdings auch diejenige Schmierseife, welche kein freies Kali enthält, den Calomel zu zersetzen.

Prüfung. Gute, gewöhnliche, nicht mit der eben auseinandergesetzten besonderen Sorgfalt dargestellte Schmierseife muss sich in 5 Teilen warmen Wassers ziemlich klar lösen, und unter Erwärmen mit 2 Teilen Weingeist nicht über 2 pC Rückstand hinterlassen. Dampft man unter Umrühren eine Probe der Schmierseife, welche die mittlere Beschaffenheit der Ware darstellt, mit einer gewogenen Menge Bimssteinpulver im Wasserbade ein, bis sich keine weitere Gewichtsabnahme mehr zeigt, so muss der Rückstand mindestens 55 pC betragen;

er darf an Schwefelkohlenstoff nicht unverseiftes Fett oder Harz abgeben. Den genauesten Masstab zur Vergleichung gibt die Wägung der Fettsäuren; man löst 10 g der Seife in 20 g warmen Weingeistes (0.880 sp. Gew.) auf, filtrirt von Wasserglas, Kieselsäure, Stärkemehl und anderen etwaigen Zusätzen ab und verdünnt mit 200 g warmem Wasser, wodurch unverseiftes Fett und Harz abgeschieden werden. Hierauf verjagt man den Alcohol und zersetzt das Filtrat vermittelst Salzsäure. Die in Freiheit gesetzten Fettsäuren schwimmen nach dem Erkalten als ölige Schicht an der Oberfläche; wenn man 5 g Paraffin zugibt und wieder erwärmt, so vereinigt sich letzteres mit den Säuren zu einem nach dem Erkalten festen Kuchen, welcher bequem gewogen werden kann. Die Fettsäuren betragen in tadelloser Schmierseife 41 bis 45 pC.

Um auch auf Harz zu prüfen, schüttelt man in der Kälte das durch Salzsäure abgeschiedene Gemenge von Fettsäuren und Harzsäuren wiederholt mit kleinen Mengen Petroleum (Siedepunct 50° bis 60°), solange dieses noch Fettsäure aufnimmt. Die ungelöst zurückbleibenden Harzsäuren werden getrocknet und gewogen.

Bei einem Gehalte von 4 bis 6 pC Harzsäure kann die Schmierseife von sehr guter Beschaffenheit sein; mit Wasserglas und Stärkemehl gefälschte Ware verträgt selbst 10 pC Harz.

Freies Alkali wird bestimmt, indem man die Seife mit reinem, weder Calcium noch Magnesium enthaltenden Chlornatrium aussalzt, mit gesättigter Kochsalzlösung abwäscht und in der gesamten Flüssigkeit das caustische Alkali und Carbonat titrirt (§ 100, I., S. 384).

Von wesentlichem Interesse ist auch die Bestimmung des Natrongehaltes. Zu diesem Zwecke zersetzt man die Lösung der Seife in 5 Teilen warmen Wassers mit überschüssiger Weinsäure, kocht auf, nimmt nach dem Erkalten die Fettsäureschicht weg, spült sie ab und versetzt die auf 3 Teile eingedampfte Flüssigkeit mit gleichviel absolutem Alcohole. Nach einiger Ruhe findet sich das Kalium als Bitartrat auskrystallisirt

und das Natriumtartrat in der Flüssigkeit. Bei richtiger Beschaffenheit der Seife müsste das Filtrat beim Abdampfen und Glühen keinen erheblichen Rückstand hinterlassen. Wenn Kieselsäure in der Seife vorhanden ist, so muss letztere mit verdünnter Salzsäure zur Trockne abgedampft werden, worauf man den Rückstand mit Wasser auszieht, das Filtrat, wenn nötig, durch Baryt von Schwefelsäure befreit, eindampft und die Salzmasse glüht. In dieser wird das Chlornatrium nach den Regeln der analytischen Chemie aufgesucht und bestimmt. Der Gehalt an Natriumoxyd kann in einer richtig beschaffenen Schmierseife 2 bis 3 pC nicht übersteigen; verwendet der Fabricant mehr Natronlauge, so zeigt sich die Ware in der Kälte schon so krystallinisch, dass sie nicht mehr als Schmierseife gelten kann.

Geschichte. Die vermutlich schon viel früher (Seite 216) medicinisch gebrauchte Schmierseife findet seit 1830 ausgedehnte Anwendung gegen Krätze.

§ 227. Liniment.

Das Ammoniak wird von den Fettsäuren nicht fest gebunden, namentlich verlieren die Ammoniumsalze der Seifensäuren (§ 224) schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak und noch rascher beim Kochen ihrer Auflösungen. Von Ammoniakseife kann daher nicht die Rede sein, obwohl das Ammoniak sogleich auf fette Öle einwirkt; es besitzt nämlich, wie die Kalilauge und Natronlauge, das Vermögen, selbst in kleiner Menge schon das Öl zu emulgiren. Derartige Gemenge von zehnprocentigem Ammoniak, z. B. mit dem vierfachen Gewichte Öl, heissen *Ammoniak-Linimente* (linĕre und linire, schmieren). In diesen bildet sich nach und nach Ammoniumsalz und das Gemenge wird merklich dickflüssiger.

Die Ammoniumsalze mancher organischer Säuren sind geneigt, unter Angabe von Wasser in die weit beständigeren Amide überzugehen. So liefert das Acetat bei der Destillation Acetamid: $CH^3.COO(NH^4) - OH^2 = CH^3.CONH^2$.

Essigsaures Ammonium. Acetamid.

Die Amidbildung beginnt schon bei längerem Zusammenstehen von verdünntem, wässerigem Ammoniak und fettem Öle; mit weingeistigem Ammoniak liefern die Öle rascher und reichlicher die Amide der entsprechenden Säuren.

Leinöl und Mohnöl geben bei gleichen Verhältnissen dickere Linimente, als manche andere Öle; zu sehr verdickte Präparate werden durch Weingeist wieder dünner gemacht.

Die Emulgirung der Öle wird auch durch verdünnte Kalilauge und Natronlauge herbeigeführt; das Kalkwasser enthält so wenig Calciumhydroxyd, dass es mit gleichviel Öl ein gutes Liniment abgibt.

Alle diese alkalischen Öl-Emulsionen trennen sich nach längerer Zeit wieder, indem sich eine trübe Ölschicht an die Oberfläche erhebt, welche allmählich wieder klar wird.

§ 228. Bleipflaster. — Emplastrum plumbi.

Bildung. Die Seifensäuren (§ 224) bilden mit Kali, Natron, auch zum Teil mit Ammoniak lösliche, krystallisirbare Salze; die entsprechenden Salze der Erdmetalle sind nicht in Wasser, manche aber doch in siedendem Weingeiste löslich und daraus krystallisirend. Die Fettsäure-Salze der Schwermetalle sind vorwiegend amorph und, mit Ausnahme der Ölsäuresalze und Ricinölsäuresalze, auch in Weingeist, selbst bei Siedehitze, nur sehr wenig löslich. Eine ganz besondere Stelle kommt den Bleisalzen der Seifensäuren zu; sie bilden amorphe, undurchsichtige Massen, welche bei Temperaturen zwischen 80° und 125° ohne Zersetzung zur klaren Flüssigkeit schmelzen, wenn sie ganz rein sind. Nach dem Erstarren in der Kälte werden sie zwar so fest, dass sie unter dem Hammer springen, bleiben aber doch in der Hand knetbar. Diese Bleisalze heissen *Pflaster* im engeren Sinne; Kupfersalzen und Zinksalzen, welche wohl auch schmelzbar sind, geht doch jene Plasticität des Bleipflasters ab.

Das oleïnsaure Blei ist weicher als das Pflaster der übrigen Seifensäuren, stearinsaures Blei dagegen zu hart, so dass das

brauchbarste Präparat durch Verseifung mehrerer Fette, z. B. gleichviel Olivenöl und Schweineschmalz, mit fein gepulvertem Bleioxyde erhalten wird.

Für das Moleculargewicht des Olivenöles mag (vergl. bei Sapo medicatus) 858 gesetzt werden; Schweineschmalz, ungefähr bestehend aus gleichviel Palmitin = 806, Oleïn = 884 und Stearin = 890, ist = 860 zu rechnen. 1 Mol. Olivenöl und 1 Mol. Schweineschmalz wägen daher $858+860=1718$.

Diese 2 Mol. von Fetten, welche nach den allgemeinen Formeln der Propenylester: $C^3H^5(O.C^nH^{2n-1}O)^3$ und $C^3H^5(O.C^nH^{2n-3}O)^3$ zusammengesetzt sind, werden unter Mitwirkung von Wasser durch das Bleioxyd zerlegt in 2 Mol. Glycerin und 6 Mol. einbasischer Säuren. Zur Sättigung der letzteren sind 3 Atome des zweiwertigen Bleies, also $3\times 223 = 669$ Bleioxyd erforderlich. Nach dieser Rechnung kämen auf 100 Teile des Fettgemisches 38.9 Teile Bleioxyd. Sollte aber in dem ersteren das Palmitin mehr vorwalten, so würde sich der Bedarf an Bleioxyd erhöhen. Ferner ist das Bleioxyd achtmal schwerer, als die Fette, wird also nur dann auf diese wirken, wenn es durch fortwährendes Rühren schwebend erhalten wird. Es ist aus diesen Gründen notwendig, das Bleioxyd auf ungefähr die Hälfte des Gewichtes der Fette zu vermehren. — Der Pflasterbildung liegen beispielsweise folgende Zahlen zu Grunde:

(a) $2(C^3H^5.3C^{16}H^{31}O^2)+3PbO+3OH^2$

Palmitin. Glätte.
$2\times 806=1612$ $3\times 223=669$ 54

$=2C^3H^5(OH)^3+3(Pb\,2C^{16}H^{31}O^2).$

Glycerin. Bleipalmitat.
184 $3\times 717=2151.$

(b) $2(C^3H^5.3C^{18}H^{35}O^2)+3PbO+3OH^2$

Stearin.
$2\times 890=1780$ 669 54

$=2C^3H^5(OH)^3+3(Pb\,2C^{18}H^{35}O^2).$

Bleistearat.
184 $3\times 773=2319.$

Im Falle (a) geben 100 Teile Fett 133 Teile Pflaster, bei Anwendung von Stearin (b) entstehen aus 100 Teilen des

letzteren 130 Teile Pflaster; die Moleculargewichte von Palmitin und Stearin liegen soweit auseinander, dass diejenigen der hier überhaupt in Betracht kommenden Fette zwischen die Zahlen 806 und 890 fallen. Es ist also ganz allgemein anzunehmen, dass das Pflaster gegen 30 pC mehr wiegen wird, als das Fett; nahe an dieser Zahl liegt auch die Quantität Bleioxyd, welche Bleipflaster durchschnittlich geben kann, wenn es eingeäschert und der Rückstand oxydirt wird.

Das Blei wirkt am leichtesten in Form des Hydroxydes auf die Fette, z. B.: $2(C^3H^5.3C^{16}H^{31}O^2) + 3Pb(OH^2)$
Palmitin. Bleihydroxyd.
$= 2C^3H^8O^3 + 3(C^{16}H^{31}O^2)^2Pb.$
Glycerin. Bleipalmitat.

Es ist jedoch zu umständlich, Bleihydroxyd herbeizuziehen, da das wasserfreie Oxyd, die Bleiglätte PbO, das gleiche leistet, wenn sie, fein genug gemahlen, in innigste Berührung mit dem erwärmten Fette gebracht und das Propenyl durch Gegenwart von Wasser in Stand gesetzt wird, in Glycerin, $C^3H^5(OH)^3$, überzugehen.

Darstellung. Man erhitzt das Fett auf freiem Feuer mit ungefähr $^1/_{10}$ Wasser soweit, dass leichtes Aufwallen, doch ohne Anbrennen eintritt, siebt allmählich die Glätte auf das Fett und rührt um, indem durch Zutröpfeln von Wasser weitere Erhöhung der Temperatur gehindert wird. Je mehr sich das Gemenge, ohne anzubrennen, noch überzusteigen, erwärmt, desto rascher wird das Fett zerlegt. Durch kohlensäurehaltige Glätte wird die Arbeit verzögert, weil das Carbonat viel langsamer wirkt, als das Oxyd. Die zwar nur geringe Löslichkeit des letzteren in heissem Wasser (I. 96) ist der Pflasterbildung förderlich.

Wenn die Masse weiss geworden ist und eine in Wasser abgekühlte Probe die richtige Beschaffenheit zeigt, so wird Pflaster mit einer grösseren Menge Wasser durchgerührt, um das Glycerin wegzunehmen; bei langsamer Abkühlung setzt sich das unverbundene Bleioxyd ab und lässt sich von dem erstarrten Pflaster trennen.

Die Wärme des Wasserbades bewirkt ebensogut die Pflasterbildung, nur bedeutend langsamer; sie tritt rascher ein, wenn dem Bleioxyde schon freie Fettsäuren dargeboten werden.

Das Bleipflaster nimmt nicht sogleich seine volle Härte an, daher es zweckmässiger Weise in Vorrat dargestellt wird. Es soll weisslich sein und weder unverbundenes Bleioxyd, noch Carbonat oder metallisches Blei zeigen, welche gefunden werden, wenn man eine geschmolzene Probe langsam erkalten lässt. Unzerlegtes Fett bleibt mit dem geschmolzenen Pflaster gemischt, gibt ihm aber, wenn es in ungehöriger Menge vorhanden ist, sehr bald eine schlüpfrige, in der Kälte leicht erkennbare Beschaffenheit.

Eine geringe Menge unzerlegten Fettes scheint jedoch erforderlich, um dem Pflaster die richtige Knetbarkeit zu verleihen; den reinen Bleisalzen der Fettsäuren, wenigstens dem stearinsauren Blei, geht sie ab. In Alcohol ist das Pflaster nicht löslich; Äther nimmt daraus ausser unverändertem Fette das oleïnsaure Blei auf (§ 210, II., S. 181).

Geschichte. Die Bereitung des Bleipflasters und des Bleiweisspflasters war schon im Altertume sehr wohl bekannt. Die arabischen Praktiker des Mittelalters kochten das erstere unter Zusatz von Schleim, der aus Faenugraecum, Leinsamen und Eibischwurzel dargestellt wurde. In der späteren griechischen und römischen Literatur hiess das Bleipflaster daher Emplastrum diachylon (Chylos: Schleim). Der Schleim hatte den Nutzen, die Verdampfung des zur Pflasterbildung erforderlichen Wassers zu verzögern und trug wohl auch zur Weichheit des Pflasters bei.

§ 229. Braunes Pflaster. (Mutterpflaster.) Emplastrum fuscum.

Nach Pharmacopoea Germanica werden 2 Teile Mennige mit 4 Olivenöl gekocht, bis das Gemenge schwarzbraun ist, worauf man 1 Teil gelbes Wachs zusetzt. Nach § 228 verlangt das Olivenöl ungefähr 40 pC seines Gewichtes Bleioxyd zur

Pflasterbildung. Mennige ist zu betrachten als $2\,PbO + PbO^2$, wonach in 2 Teilen 1.8 Bleioxyd vorhanden sind (§ 28), während 1.60 erforderlich wären. Ausserdem fehlt es auch an dem zur Pflasterbildung nötigen Wasser. Dieses wird erst gebildet auf Kosten des Öles selbst und des vom Bleihyperoxyd, PbO^2, leicht abzugebenden Sauerstoffes. In der Hitze wird das Hyperoxyd mindestens zu PbO reducirt und die Pflasterbildung in Gang gebracht, wobei der atmosphärische Sauerstoff ebenfalls eingreift und einen Teil des Pflasters in dunkel gefärbte Producte verwandelt. Es ist möglich, dass hierbei auch Bleisuboxyd (Pb^2O ?) entsteht. Diese schwarze Verbindung geht an der Luft in gelbes Oxyd über, womit vielleicht im Zusammenhange steht, dass das Emplastrum fuscum nach kurzer Aufbewahrung heller wird. Denkt man sich die 2 Teile Mennige durch das Kochen ganz zu PbO reducirt, so beträgt dieses letztere 1.95, also mehr als zu vollständiger Pflasterbildung erforderlich ist, selbst wenn nicht ein Teil des Fettes schon der Wasserbildung wegen zersetzt würde.

Die Wasserbildung geht vermutlich auch zum Teil auf Kosten des Glycerins vor sich, das bei der Pflasterbildung entstehen mag: $C^3H^5(OH)^3 = 2\,OH^2 + CH^2CH.CHO$

Acroleïn.

Das Acroleïn, Aldehyd der Acrylsäure (§ 193), riecht sehr unangenehm und reizt die Schleimhäute heftig. Bei der Darstellung dieses Pflasters machen sich in der That Acroleïndämpfe bemerklich.

Ein durch Bleiweiss gefärbtes Pflaster wird erhalten durch Kochen von 10 Bleiglätte, 25 Olivenöl, 18 Bleiweiss mit der erforderlichen Menge Wasser. Das Moleculargewicht des Olivenöles mag, wie bei Sapo medicatus, zu 858 angenommen werden; 2 Mol. desselben = 1716 verlangen (nach § 228) $3\,PbO = 669$. Um 25 Olivenöl in Pflaster überzuführen, sind hiernach 9.7 Bleioxyd erforderlich; aus den dort erörterten Gründen sind 10 Teile Glätte als practisch ungenügend zu erachten. Der folgende Zusatz von Bleiweiss, worin ungefähr $^1/_4$ als wirksames Bleioxyd anzunehmen ist, vollendet aber

jedenfalls die Pflasterbildung. Diese kann auch, jedoch weit langsamer, vermittelst Bleiweiss allein durchgeführt werden, wie es ursprünglich üblich, z. B. 1546 von VALERIUS CORDUS (Emplastrum album coctum) vorgeschrieben war. In diesem letzteren Falle namentlich ist es von wesentlicher Bedeutung, Bleiweiss und nicht etwa neutrales Bleicarbonat anzuwenden, weil die Verseifung durch das Hydroxyd des ersteren (vergl. Bleiweiss § 138) herbeigeführt wird. Mit CO^2 gesättigtes Bleioxyd wirkt nur schwach auf Fette ein.

Verschiedene Pflaster.

Die übrigen eigentlichen Pflaster der Pharmacopöen sind Mischungen verschiedener Substanzen mit dem einfachen Bleipflaster. Fette, Wachs, Harz, Colophonium können damit durch Zusammenschmelzen vereinigt werden. Besondere Behandlung erheischen die Gummiharze, weil Gummi nicht mit Pflaster mischbar ist, sondern sich diesem nur in möglichster Zerteilung einverleiben lässt. So werden Ammoniak-Gummiharz und Galbanum in fein gepulverter Form zuerst mit Terpenthin innig gemengt und dann erst dem Bleipflaster zugesetzt. Je nach ihrer Bestimmung dienen die Pflaster zur Aufnahme verschiedener Arzneistoffe, z. B. von Quecksilber, Seife, Pflanzenauszügen, ätherischen Ölen, Campher.

Eine Menge anderer, mehr salbenartiger Arzneimischungen führen den Namen Pflaster, ohne Bleipflaster als Grundlage zu enthalten.

XXXI. Wachs.

§ 230. Übersicht.

Die Wachsarten sind Ester *einsäueriger Alcohole* (§ 175) oder Gemenge solcher mit Fettsäuren. Drei derartige Alcohole sind genauer bekannt, der aus Walrat erhaltene Palmitylalcohol oder

Cetylalcohol, $C^{16}H^{33}(OH)$, der aus dem Bienenwachse und Carnaubawachse (unten, Seite 240) abzuscheidende Melissylalcohol (Melissin, Myricylalcohol), $C^{30}H^{61}(OH)$, und der aus dem chinesischen Insectenwachse oder dem Carnaubawachse dargestellte Cerotylalcohol oder Cerylalcohol, wahrscheinlich $C^{27}H^{55}(OH)$.

Im Walrate ist der Palmitinalcohol ätherificirt durch die zugehörige Palmitinsäure (Cetylsäure), im chinesischen Wachse gleichfalls durch die entsprechende Cerotinsäure. Im Bienenwachse kommt diese letztere frei vor und den anderen Hauptbestandteil des Wachses bildet das Myricin, der Palmitinsäure-Ester des Melissylalcoholes.

Die Ester der Wachsarten sind weit weniger leicht zu zerlegen, als die Ester des Propenyles, die Fette.

§ 231. Gelbes Wachs. — Cera flava.

Darstellung. Das Wachs wird von den Bienen gesammelt und zum Teil wohl aus Zucker bereitet. Sie sondern es in Form dünner, rechteckiger Blättchen vermittelst eigener Drüsenorgane ab, welche sich zwischen den Bauchringen des Insectes befinden, und zwar hauptsächlich bei den jüngeren Arbeitsbienen, den Hausbienen. Diese vorzugsweise verarbeiten mit ihren Kiefern die Wachsblättchen und formen daraus die sechseckigen Zellen, welche in zwei durch eine senkrechte Wand getrennten horizontalen Lagen die Waben darstellen. Die Zellhöhlen dienen zur Aufnahme des Honigs, sowie der Made oder Larve und der für sie bestimmten zuckerreichen Nahrung (Bienenbrot).

Nachdem man den Honig in gelinder Wärme, am besten durch Ausschleudern vermittelst der Centrifugalmaschine, zum Ausfliessen gebracht hat, werden die Waben gepresst, durch Schmelzen in heissem Wasser vollends von Honig und Unreinigkeiten befreit und endlich in je nach dem Landesgebrauche verschiedenen Formen der Erstarrung überlassen. Die Ausbeute an Honig pflegt durchschnittlich zehnmal so gross zu sein, wie die an Wachs.

Eigenschaften. Das Bienenwachs verschiedenster Gegenden bietet in betreff der ihm eigentümlichen Farbe und des schwachen, angenehmen Aromas nur ausnahmsweise erhebliche Schwankungen dar; selbst das gegenwärtig aus Benguela in Südwestafrica in so grossen Mengen, z. B. in Hamburg eingeführte gelbe Wachs stimmt mit dem inländischen überein.

Das sp. Gew. des Bienenwachses liegt bei 15° zwischen 0.968 und 0.966 und sinkt ebenso selten auf 0.962, als es auf 0.967 steigt.

Dünne Splitter des Wachses, welche man mit Weingeist befeuchtet, oder äussers tlangsam erstarrte Tropfen des ersteren erweisen sich unter dem Polarisationsmicroscop krystallinisch. Pollenkörner der von den Bienen besuchten Blüten fehlen wohl nie im Wachse.

Der Schmelzpunct des gelben Wachses liegt bei 63°.5 bis 64°.5. Es löst sich im doppelten Gewichte warmen, leichtflüchtigen Petroleums, scheidet sich aber beim Erkalten zum Teil allmählich wieder ab. 1 Teil Wachs wird erst von 33 Teilen Chloroform bei 15° klar gelöst; aber bei 10° fällt es grösstenteils wieder heraus. Die Fette sind viel reichlicher löslich, als das Wachs.

Wenn man das Wachs mit 300 Teilen Weingeist (0.830 sp. Gew.) kocht, so krystallisirt während des Erkaltens weisse *Cerotinsäure*, welche sich leicht von dem gelben Kuchen des *Myricins* trennen lässt, der sich zu Boden senkt. Wird das Wachs in dieser Weise zwanzigmal ausgekocht, so nähert man sich einer Trennung der beiden Wachsbestandteile.

Die *Cerotinsäure* wird mit alcoholischem Natron verseift, das cerotinsaure Natrium getrocknet und mit leichtflüchtigem Petroleum gereinigt. Die aus der Seife abgeschiedene Säure muss wiederholt aus Petroleum und aus Alcohol umkrystallisirt werden, bis man den Schmelzpunct 77.5° erreicht, worauf man sie in alcoholischer Lösung mit alcoholischem Magnesiumacetate fällt. Aus dem Magnesiumsalze dargestellt, bildet die Cerotinsäure bei 78° schmelzende Krystalle, deren Zusammen-

setzung noch nicht zweifellos feststeht; sie entspricht einer der Formeln $C^{25}H^{50}O^2$ oder $C^{26}H^{52}O^2$ oder $C^{27}H^{54}O^2$.

Nimmt man jedoch bei der Fällung mit Magnesiumacetat die ersten Anteile des Niederschlages vorweg, so gewinnt man daraus eine geringe Menge der erst bei 89° schmelzenden *Melissinsäure*, $C^{30}H^{60}O^2$, oder $C^{31}H^{62}O^2$. Aus anderen Anteilen der Magnesiumsalze lassen sich auch Säuren abscheiden, deren Schmelzpuncte unterhalb des Schmelzpunctes der Cerotinsäure liegen, aber die Hauptmenge der aus dem Wachse durch heissen Weingeist erhältlichen Säuren ist Cerotinsäure.

Wenn man die alcoholischen Auszüge des Wachses von der beim Erkalten abgeschiedenen rohen Cerotinsäure trennt und den Alcohol verjagt, so bleibt eine schöne, gelbe, weiche Masse zurück. Wird diese verseift und die Seife in alcoholischer Lösung vermittelst Bleiacetat in die Bleisalze übergeführt, so findet man diese nach dem Trocknen grösstenteils in Äther löslich. Mit Salzsäure zersetzt, liefert der in den Äther übergegangene Anteil eine gelbliche, halbflüssige Säure von dem eigentümlichen Geruche des Wachses.

Das *Myricin* gibt mit alcoholischem Natron verseift eine Masse, welche sich durch sehr grosse Mengen Wasser in einen weniger löslichen, krystallinischen Anteil und ein in Lösung gehendes Salz zerlegen lässt. Die krystallinische Portion ist *Natriumpalmitat*; aus der Auflösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure eine dunkelgelbe, nach Wachs riechende, bei 44° schmelzende Säure ab. Da ihr Baryumsalz in Alcohol, das Bleisalz in Äther löslich ist, so muss dieselbe an die Seite der *Ölsäure* (§ 210, II., S. 181) gestellt werden. Vielleicht ist die erstere auch in jener gelblichen, halbflüssigen Säure aus den Mutterlaugen der Cerotinsäure enthalten. Der gelbe Farbstoff lässt sich übrigens dem Bienenwachse durch längeres Erwärmen mit schwacher Natronlauge (1.15 sp. Gew.) entziehen. Auch das Aroma und die Kleberigkeit, welche das Wachs so sehr auszeichnen, haften an jenen gelben Bestandteilen.

Ausser der Palmitinsäure und der bei 44° schmelzenden, gelben Säure scheinen andere Säuren in dem Myricin nicht

vorhanden zu sein. Es lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Äther und Petroleum (Siedepunct ungefähr 60°) in harten, bei 72° schmelzenden Krystallen erhalten.

Durch Kochen mit concentrirter, wässeriger oder weingeistiger Kalilauge oder durch Schmelzen mit Kali kann man das Myricin in *Melissylalcohol* (oder Myricylalcohol) und in Palmitinsäure zerlegen, wonach das Myricin sich der Hauptsache nach als Palmitinsäure-Melissylester erweist. Der Alcohol liefert beim Erhitzen mit Kali und Calciumhydroxyd Melissinsäure. Wahrscheinlich kommt dem Melissylalcohol die Formel $C^{31}H^{63}(OH)$ zu; ausserdem sind noch zwei andere homologe Alcohole in sehr geringer Menge im Wachse aufgefunden worden.

Wenn man aus demselben durch wenigstens 15mal wiederholtes Auskochen mit starkem Weingeist die Cerotinsäure entfernt und das rückständige Myricin vermittelst alcoholischem Kali verseift, so bleiben 5 bis 6 Procent vom Gewichte des Wachses unangegriffen. Dieser nicht verseifbare Anteil des letzteren lässt sich der Seife durch Petroleum von niedrigem Siedepuncte (60° bis 90°) entziehen. Er besteht aus *Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe*, deren Schmelzpuncte (II. 31) zum Teil weit höher liegen, als derjenige des Wachses selbst.

Bei der trockenen Destillation des Wachses erhält man eine butterartig erstarrende Masse, *Oleum Cerae* der mittelalterlichen Pharmacie, aus welcher man mit siedender Ätzlauge die aus dem Myricin stammende Palmitinsäure wegnehmen kann. Die Hauptmasse des Rückstandes ist *Melen*, $C^{30}H^{60}$, welches reiner erhalten wird, wenn man Melissylalcohol der trockenen Destillation unterwirft. Das Product, über Kalium rectificirt, liefert bei 62° schmelzende Krystalle, welche leicht destillirbar sind und durch Mineralsäuren nicht angegriffen werden.

Sebacinsäure, Acrolein, Glycerin treten bei der trockenen Destillation des Wachses nicht auf und ebensowenig werden aus demselben, auch nicht bei der Verseifung, die riechenden Glieder der Fettsäurereihe erhalten.

Geschichte. PLINIUS schildert als bestes, namentlich zu medicinischen Zwecken geeignetstes Wachs das punische, welches an der Luft und durch Kochen mit Meerwasser, dem man Nitrum (I. 305 und 370) zusetzte, gebleicht wurde. In zweiter Linie nennt PLINIUS ein sehr gelbes Wachs, cera maxime *fulva*, ferner dasjenige von Creta und Corsica; auch färbte man das Wachs in verschiedener Weise, z. B. rot vermittelst Anchusa (Wurzel der *Alkanna tinctoria*, TAUSCH). — OVID nannte gelegentlich Cera *flava*, Cera *citrina*, aber auch fulva heisst es bei VALERIUS CORDUS 1547. Im XVII. Jahrhundert und vermutlich schon früher wurde die Wachsbleicherei in Venedig betrieben.

§ 232. Weisses Wachs. — Cera alba.

Durch Licht und Luft wird der Farbstoff des Wachses gebleicht und dessen Aroma zerstört. Man schmilzt das gelbe Wachs mit Wasser unter Zusatz von Alaun, giesst es klar ab und walzt es in dünne Blätter oder Bänder aus, welche der Sonne dargeboten werden, bis die Oberfläche entfärbt ist. Durch wiederholtes Umschmelzen und erneute Wirkung der Atmosphäre erreicht man in 3 bis 5 Wochen die vollständige Bleichung. Dabei erleidet die Ware einige Procente Gewichtsverlust, erlangt ein sp. Gew. von 0.978 und einen etwas höheren Schmelzpunct, weil hauptsächlich der schmierige, gelbe Bestandteil von dem Bleichprocesse betroffen wird. Immerhin liegt der Schmelzpunct des weissen Wachses nicht höher als 64°. Durch Chlor wird das Wachs zersetzt, so dass es in dieser Weise nicht gebleicht werden kann.

§ 233. Prüfung des Wachses.

Der hohe Preis des Wachses veranlasst nicht selten Fälschungen desselben. Manche gröbere Zusätze lassen sich vermittelst des Microscops, sowie beim Auflösen der Ware in leichtflüchtigem Petroleum oder Chloroform erkennen. Weitere

Anhaltspuncte gewährt die Bestimmung des Schmelzpunctes und des specifischen Gewichtes. Den ersteren kann man gut erkennen, wenn man einige Decigramme Wachs sauber in ein offenes Glasrohr von ungefähr 7 mm Durchmesser schiebt, darin mit einem Baumwollbäuschchen leicht befestigt und das Rohr in einem mit Wasser gefüllten Becherglase erwärmt.

Die betrügerischen Zusätze können bestehen in Colophonium, Harzen, Stearinsäure, Fetten, Paraffin. Bei unvollständiger Verbrennung geben die Körper der vier ersteren Arten ganz andere Producte als das Wachs. Wenn man aus der zu prüfenden Ware eine Kerze formt, so wird beim Ausblasen derselben ein Geruch auftreten, der sich sehr von demjenigen einer reinen Wachskerze entfernen kann.

20 Teile *Weingeist* von 0.880 sp. Gew. während 10 Minuten mit 1 Teil Wachs gekocht, geben ein beim Erkalten klar bleibendes und dann neutrales Filtrat, das durch 40 Teile Wasser nicht getrübt wird.

Wenn man 1 Teil Bienenwachs mit 1 Teil geglühtem *Natriumcarbonat* und 300 Teilen Weingeist von 0.959 sp. Gew. kocht, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, welche nach völligem Erkalten ein klares Filtrat gibt. Dieses wird durch Salzsäure nicht getrübt, wohl aber ist dieses der Fall, wenn man dem Wachse zuvor 2 pC oder mehr Colophonium, Japantalg oder Stearin zugesetzt hatte.

Wird ein Fett mit einer bei 15° *gesättigten Sodalösung* unter häufigem Umrühren eine Stunde im Wasserbade erwärmt, so entsteht eine Emulsion, indem beginnende Verseifung eintritt. Beim Erkalten bildet sich eine Gallerte und das Filtrat enthält soviel Seife, dass es sich bei Übersättigung mit Salzsäure trübt. Noch mehr ist dieses der Fall, wenn man die Gallerte abwäscht und eine Probe derselben mit warmem Wasser auszieht. Auch Boraxlösung wirkt wie Soda und greift z. B. Japantalg (§ 217, S. 196) sehr auffallend an. Unterwirft man aber reines Wachs derselben Behandlung, so erhält man keine Gallerte und die Filtrate geben beim Übersättigen eine weit geringere oder keine Trübung. Aber bei längerer Ein-

wirkung der Soda wird das Wachs auch erheblich angegriffen und liefert seifenreiche Filtrate.

Das reine Wachs wird sogar bei nicht allzu energischer Einwirkung von schwacher *Natronlauge* nur wenig zersetzt; kocht man dasselbe eine halbe Stunde lang mit 20 Teilen Natronlauge von 1.38 sp. Gew. (30 pC Na OH) und 20 Teilen Wasser unter Ersatz des letzteren, so darf aus dem Filtrate durch Salzsäure kein Niederschlag gefällt werden. Die Fette, mit Einschluss des Japantalges (§ 217), würden eine reichliche Ausscheidung von Fettsäuren geben; auch die hier in Betracht kommenden Harze liefern gleichfalls unlösliche Säuren. Hierbei muss beachtet werden, dass Seife in Ätzlauge wenig löslich ist; man darf sich also nicht damit begnügen, die von dem zu prüfenden Wachse abgegossene oder filtrirte Lauge anzusäuern, sondern man muss auch das Wachs selbst noch mit warmem Wasser ausziehen und dieses Filtrat gleichfalls ansäuern. — Stärkere Ätzlauge verseift das Wachs schon bei der Temperatur des Wasserbades nach und nach.

Kocht man Wachs, welches mit einem der gewöhnlichen Fette versetzt ist, während einiger Stunden mit Ätzlauge von der oben angegebenen Stärke, unter Ersatz des verdampften Wassers, so kann man darauf ausgehen, die Gegenwart von Ölsäure, Glycerin und riechenden Fettsäuren nachzuweisen. Zur Verfälschung des Wachses kann allerdings nicht ein an Olein sehr reiches Fett dienen, aber die dazu verwendbaren Talgsorten z. B. enthalten doch soviel Olein, dass es gelingt, letzteres nachzuweisen. Man scheidet aus der mit dem Wachse gekochten Lauge durch möglichst wenig Schwefelsäure die Fettsäuren ab, löst sie in Weingeist, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Bleizuckerlösung zu. Die niedergeschlagenen Bleisalze trocknet man und zieht sie mit Äther aus, welcher ölsaures Blei aufnehmen würde. Die daraus nach § 210, S. 181 zu gewinnende Ölsäure wäre daran zu erkennen, dass man sie in Elaïdinsäure (II., Seite 183) überführt.

Die mit Schwefelsäure schwach übersättigte Lauge wird von den Fettsäuren abgezogen und kurze Zeit der Destillation

unterworfen, wobei keine riechenden Fettsäuren auftreten, wenn man mit reinem Wachse zu thun hat. Das Ausbleiben solcher flüchtiger Säuren kann aber nicht als Beweis für die Abwesenheit von Fett gelten.

Der Retorteninhalt wird nunmehr mit Baryumcarbonat neutralisirt und soweit concentrirt, dass das meiste Sulfat in der Kälte auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird nochmals concentrirt, zur Krystallisation hingestellt und endlich die von den letzten Krystallen abgegossene Mutterlauge mit viel absolutem Alcohole vermischt. Dadurch wird das Alkalisulfat vollends niedergeschlagen und Glycerin, wenn es zugegen ist, in Lösung behalten. Um dieses zu erkennen, wird der Alcohol abdestillirt und die Eigenschaften des Glycerins nach § 193 nachgewiesen.

Schwieriger ist die Ausmittelung von *Paraffin*. Einigermassen bedeutende Zusätze desselben lassen das gelbe Wachs blasser erscheinen und drücken sehr bald das specifische Gewicht und den Schmelzpunct herab. Eine Wachssorte von 0.9665 sp. Gew. bei 15°, welcher 5 pC sogenanntes Mineralwachs (Paraffin, 0.89 sp. Gew.) zugesetzt worden, zeigte nur noch 0.9625 sp. Gew. und schmolz bei 63°.

Ebensosehr wird das specifische Gewicht des Wachses erhöht durch Zusatz von *Colophonium*, welches erheblich schwerer ist, als das Wasser. Das specifische Gewicht des eben genannten gelben Wachses wurde schon durch 2 pC Colophonium auf 0.968 gebracht.

Reines Wachs widersteht der *Salpetersäure* von 1.31 sp. Gew., wenn es mit 4 Teilen derselben eine Minute lang gekocht wird; das Filtrat sieht nach Zusatz von gleichviel Wasser und Sättigung mit Ammoniak gelb aus. Harz und Colophonium werden weit stärker angegriffen und liefern, selbst zu nur 2 oder 3 pC dem Wachse beigemischt, rotbraune ammoniakalische Lösungen.

Um das *specifische Gewicht* zu bestimmen, verdünnt man 2 Teile Weingeist von 0.830 sp. Gew. mit 6 Teilen Wasser und erwärmt die Flüssigkeit auf 35°, bis sie keine Luft-

blasen mehr zeigt. Der Weingeist enthält weit mehr Luft in Auflösung, als das Wasser, daher sich beim Zusammengiessen viele Blasen entwickeln und am Wachse festsetzen, wenn man dieses von vornherein in die Flüssigkeit bringt. Von dem zu prüfenden Wachse giesst man einige Stücke in dünne Platten aus und schlägt von diesen ungefähr 0.5 g schwere Splitter ab, welche man einzeln schmilzt und rasch erkalten lässt. Diese geschmolzenen Proben bringt man in den verdünnten, auf 15° abgekühlten Weingeist, dessen sp. Gew. nunmehr 0.967 betragen wird, und hilft mit einigen Tropfen Wasser oder Weingeist nach, bis das Wachs eben unter der Oberfläche schwebt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit drückt dasjenige des Wachses aus; man vergleicht es mit den Zahlen, welche ein unzweifelhaft reines Stück Wachs bei gleicher Behandlung darbietet.

Wenn auch die Paraffine schliesslich daran zu erkennen sind, dass sie selbst durch weingeistiges Natron und Kali nicht verseift werden, so gilt dieses nicht von dem Seite 232 erwähnten Carnauba-Wachse (auf den Blättern der brasilianischen Palme Copernicia cerifera), wovon jedoch das Bienenwachs nur geringe Zusätze verträgt, da ersteres nicht unter 79° schmilzt. Die Talgarten, mit Einschluss des japanischen „Wachses", schmelzen unter 55°.

Sollte der Farbe des gelben Wachses vermittelst Curcuma nachgeholfen worden sein, so würde Weingeist, den man mit demselben kocht, nicht nur gelbe Farbe, sondern auch Fluorescenz annehmen. Filtrirpapierstreifen, welche, mit ein wenig durch Salzsäure schwach angesäuerter Boraxlösung getränkt, dann getrocknet und wiederholt in jenen gelben Weingeist getaucht werden, zeigen bei Gegenwart von Curcumin die oben, Seite 200, erwähnten Reactionen.

Aber auch andere Farbstoffe werden zur Färbung von Paraffin herbeigezogen. So wird aus Galizien das dort unter dem Namen *Ozokerit* gewonnene Paraffin, mit Orlean, Gummigutt oder Alkannawurzel gefärbt, als „*Ceresin*" in den Handel

gebracht; diese Farbstoffe gehen viel leichter, schon in der Kälte, in Weingeist über, als der Farbstoff des Wachses. Nach dem Verdunsten des Alcoholes bleiben Rückstände, die sich leicht als ganz von jenem abweichend erkennen lassen.

Die *Bestimmung* der freien und der in Form von Estern vorhandenen *Säuren* gibt ebenfalls einen sehr guten Anhaltspunct zur Beurteilung des Wachses ab. Man löst es im zehnfachen Gewichte Methylalcohol, titrirt die freie Säure und verseift hierauf das Wachs mit alcoholischem Normalnatron. Zersetzt man nunmehr die Seife mit titrirter Säure, so werden die in Form von Estern im Wachse enthalten gewesenen Säuren frei gemacht. Wenn man schliesslich mit Normalnatron zurücktitrirt, so erhält man unter Abzug des von der freien Säure und der zugesetzten Säure beanspruchten Natrons die Anzahl der Cubikcentimeter, welche den im Wachse gebundenen Säuren entspricht. Diese Zahl entfernt sich bei fast allen überhaupt möglichen Zusätzen wesentlich von derjenigen, welche sich in geringer Schwankung bei reinem Wachse ergibt, und das gleiche gilt hinsichtlich des zur Verseifung erforderlichen Normalnatrons.

Die Prüfung des Wachses kann nur dann Anspruch auf *Zuverlässigkeit* machen, wenn *jeder einzelne Versuch gleichzeitig* auch mit einer gleich grossen Probe unzweifelhaft reinen Wachses ausgeführt wird.

§ 234. Walrat. — Cetaceum.

Vorkommen. Der riesige Pottwal oder Cachalot, *Physeter macrocephalus* L., und wohl noch andere zunächst verwandte Arten dieser Seesäugetiere liefern den Walrat. Der Pottwal ist heutzutage am zahlreichsten, mitunter in Scharen von 200 Tieren, in den südlichen Meeren, besonders in den östlichen Gewässern des indischen Archipels und im Grossen Ocean zu treffen. Sein ungeheuerer Kopf birgt zwei mit braunem, flüssigem Fette, Walratöl, gefüllte Höhlen, deren grössere bis gegen 2 m Durchmesser erreicht. Ausserdem läuft ein starker,

an dem gleichen Fette sehr reicher Zellenzug bis zum Schwanze des Tieres und im Muskelfleische liegen ebenfalls noch zahlreiche Fettsäcke, so dass ein Pottwal bis 5000 kg Fett und daraus etwa 3000 kg Walrat liefern kann.

Darstellung. Beim Erkalten des getöteten Pottwals trennt sich der Inhalt der Fetthöhlen in eine Krystallmasse, *Walrat*, und das flüssig bleibende Walratöl, in welchem letzteren Hypogaeasäure (§ 110) und Baldriansäure, vermutlich in Form von Propenylestern, vorhanden sind. Von dem anhängenden Öle wird der Walrat durch Coliren, Pressen und Umschmelzen befreit. Die letzten Anteile des Öles entzieht man ihm durch Erwärmung mit schwacher Ätzlauge. Vollständige Reinigung des Walrates lässt sich weiter erreichen durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Ätherweingeist.

Eigenschaften. Schon der Walrat des Grosshandels ist ziemlich rein, vollkommen weiss und grossblätterig krystallinisch, mit Weingeist besprengt leicht pulverisirbar, geruchlos und neutral, von 0.943 sp. Gew. Er schmilzt etwas unter 50°, vollkommen gereinigt bei 54.5°; bei 360° ist er in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar.

Durch wässerige Ätzlauge wird der Walrat zwar schon im Wasserbade angegriffen, aber erst bei tagelangem Kochen sehr allmählich verseift, rascher durch weingeistiges Kali, am besten aber, wenn man ihn mit seinem halben Gewichte Kaliumhydroxyd auf 115° erhitzt; mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, liefert die Masse einen aus rohem *Äthal* und Fettsäure gemengten Rückstand, welcher nochmals mit Kali geschmolzen wird. Diese Schmelze gibt an heisses Wasser die Kaliumsalze der Fettsäuren ab und hinterlässt Äthal.

Glycerin tritt hierbei nicht auf; der Walrat besteht hauptsächlich aus Estern des einsäuerigen *Hexadecylalcoholes*, $C^{16}H^{33}(OH)$, oder Palmityl- (Cetyl-) Alcoholes, auch Äthal genannt. Ausserdem enthält das rohe Äthal auch Ester des Octadecylalcoholes, $C^{18}H^{37}(OH)$. Der Hexadecylalcohol, durch wiederholtes Auskochen mit wenig weingeistigem Kali und Umkrystallisiren gereinigt, bildet bei 49.5° schmelzende Blätter,

welche sich bei 400° ohne Zersetzung destilliren lassen. Mit Kaliumchromat und Schwefelsäure liefert er Palmitinaldehyd (Cetylaldehyd), $C^{16}H^{32}O$, das jedoch nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, und weiterhin Palmitinsäure. Palmitylalcohol mit Phosphor und Jod auf 120° erhitzt, gibt Palmityljodid; trägt man Natrium in den geschmolzenen Alcohol, so entsteht Natriumpalmitat.

Durch Erhitzung eines Gemenges jener beiden Körper wird Palmityläther (Cetyläther) gebildet, dessen Krystalle bei 55° schmelzen: $C^{16}H^{33}J + C^{16}H^{33}NaO = NaJ + (C^{16}H^{33})^2O$
Palmityljodid. Palmitat. Palmityläther.

Bei rascher Destillation des Hexadecylalcoholes mit P^2O^5 erhält man Hexadecylēn (Palmitēn, Cetēn), $C^{16}H^{32}$, als farbloses, bei + 4° krystallisirendes, bei 275° siedendes Öl von 0.789 sp. Gew. bei 15°. Schon für sich destillirt, zerfällt der Walrat der Hauptsache nach in Palmitinsäure und Palmitēn: $C^{16}H^{31}O(O.C^{16}H^{33}) = C^{16}H^{32}O^2 + C^{16}H^{32}$.

Palmityljodid tagelang mit Cyankalium in weingeistiger Lösung gekocht und durch Wasser von Jodkalium befreit, gibt Palmitylcyanid (Cetylcyanid), welches nach anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali *Margarinsäure* liefert:

$$C^{16}H^{33}CN + KOH + OH^2 = NH^3 + C^{16}H^{33}COOK$$
Cetylcyanid. margarinsaures Kalium.

Die Margarinsäure, $C^{17}H^{34}O^2$, schmilzt bei 59.9°; sie ist in anderer Weise noch nicht dargestellt worden. Die früher für Margarinsäure gehaltene, aus Fetten abgeschiedene Säure hat sich als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure herausgestellt.

Mit 6 Teilen eines Gemenges von Kalk und Kaliumhydroxyd während einiger Stunden im Metallbade auf 220° erhitzt, geht der Palmitylalcohol in Palmitinsäure über:

$$C^{16}H^{34}O + KOH = 4H + C^{16}H^{31}KO^2$$
Palmitylalcohol. palmitinsaures Kalium.

Wenn man Walrat ohne weiteres dieser Behandlung unterwirft, so geht die Gesamtmenge des Palmitinsäureesters in Palmitinsäuresalz über.

Beim Umkrystallisiren des rohen Äthales lässt sich aus den letzten Mutterlaugen eine Masse erhalten, welche mit Kali bei 280° eine Seife gibt, aus welcher ausser Palmitinsäure auch Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure zu gewinnen sind. Hieraus ist zu schliessen, dass im Walrate neben dem Hexadecylalcohole auch noch die jenen drei Säuren entsprechenden Alcohole, ($C^{12}H^{26}O$, $C^{14}H^{30}O$ und $C^{18}H^{38}O$), vorkommen.

Die Seife, welche vom Äthale durch heisses Wasser getrennt wird (oben, Seite 244), gibt, mit Chlorcalciumlösung versetzt, einen Niederschlag, welchem sich, nach dem Auswaschen und Trocknen, vermittelst heissem Weingeiste und Äther noch ein wenig Hexadecylalcohol entziehen lässt. Nach völliger Reinigung mit Salzsäure gekocht, gibt die Kalkseife eine aufschwimmende Schicht, welche die Fettsäuren der den Walrat bildenden Ester enthält. Die Hauptmasse ist Palmitinsäure, daneben Laurinsäure in nicht unerheblicher Menge, weniger Myristinsäure und Stearinsäure.

Prüfung. Der Walrat darf nicht gefärbt und nicht ranzig sein und mit Weingeist befeuchtet Lackmuspapier nicht verändern. Die Fette würden bei der Verseifung daran zu erkennen sein, dass sie Glycerin liefern. Walrat löst sich in 10 Teilen siedenden Alcoholes von 0.810 sp. Gew., scheidet sich aber beim Erkalten so vollständig aus, dass der abgegossene Weingeist durch Wasser nur getrübt oder doch nur schwach gefällt wird. Stearinsäure würde eine Lackmus rötende Lösung und auf Wasserzusatz einen starken Niederschlag geben. Kocht man 1 Teil Walrat und 1 Teil geglühtes Natriumcarbonat mit 40 Teilen Weingeist (0.880 sp. Gew.), so darf in dem abgekühlten Filtrate auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag entstehen. Das grossblätterige Gefüge des Walrates verträgt nicht leicht betrügerische Zusätze.

Geschichte. Albertus Magnus, um die Mitte des XIII. Jahrhunderts, sowie Clusius (1601) kannten in Holland gestrandete Pottwale. Alosanthos oder Flos maris hiess der Walrat in der pharmacognostischen Liste „Alphita", der im

XIII. Jahrhundert blühenden medicinischen Schule zu Salerno. In der Ratsapotheke zu Braunschweig wurde 1521 Sperma ceti aus Brabant gehalten. Walrat, „*Sperma ceti*", bildete neben Butter einen Bestandteil des Unguentum potabile nach der Vorschrift im Dispensatorium des VALERIUS CORDUS von 1546. In einer anderen Schrift von 1555 nannte er denselben Halosanthos.

XXXII. Cholesterinfette.

§ 235. Lanolin.

Darstellung. In Organen und Secreten der Tiere kommt nicht selten ein krystallisirbarer, bei 146° schmelzender Körper, das *Cholesterin*, $C^{26}H^{43}(OH)$, vor, dessen Hydroxylwasserstoff durch Säurereste vertretbar ist, daher sich das Cholesterin als ein Alcohol betrachten lässt. Das Gleiche gilt von dem *Isocholesterin*, dessen Ätherlösung die Polarisationsebene nach rechts dreht, während das gewöhnliche Cholesterin im entgegengesetzten Sinne wirkt. Die noch wenig untersuchten Ester der Cholesterine sind in dem Fette enthalten, welches die Schafwolle durchtränkt, so dass sich die beiden Cholesterine aus dieser (das Cholesterin jedoch besser aus Gallensteinen) darstellen lassen.

Das Gemenge von Estern der Cholesterine, welches aus der Schafwolle gewonnen wird, hat 1885 von LIEBREICH den Namen Lanolin empfangen.

Die Wolle wird mit Seifenlösungen behandelt, worauf man die Waschflüssigkeiten mit Säure zersetzt, was die Abscheidung der unveränderten Cholesterinester, des Lanolins, zur Folge hat. Die beigemengten freien Fettsäuren und Reste von Fett lassen sich von dem in der wässerigen Flüssigkeit suspendirten Lanolin abheben und durch Centrifugalmaschinen weiter reinigen.

Zusammensetzung. Das Lanolin besteht aus den genannten Estern, welche bei der Verseifung mit alcoholischem Natron die Cholesterine und die Salze der Fettsäuren liefern. Die letzteren scheinen in der Regel wohl die auch in den Propenylestern, den gewöhnlichen Fetten, vorkommenden Säuren (§ 224, S. 212), mit Einschluss der Ölsäure (§ 210, S. 182) zu sein. Ohne Zweifel wechselt die Art und Menge der im Wollschweisse in Form von Estern vorkommenden Fettsäuren sehr bedeutend.

Eigenschaften. Die vollkommene Entfärbung des Lanolins ist noch nicht gelungen. Es bildet eine mehr oder weniger bräunliche, sehr zäh-salbenartige Masse von dem eigenartigen, nicht unangenehmen Geruche der Wolle und schmilzt in gelinder Wärme zu einer öligen Flüssigkeit, welche auch nach sehr langsamer Abkühlung keine Krystallisation zeigt. Bis jetzt sind nur wenige Ester der Cholesterine untersucht, diese aber sind krystallisirbar und schmelzen in beträchtlich höherer Temperatur, als das Lanolin.

Die braune Farbe des letzteren wird sehr abgeschwächt durch Zusatz von Wasser, wovon dem Lanolin durch Reiben leicht ein gleiches Gewicht einverleibt werden kann. Allmählich scheidet sich alsdann ein Teil des Wassers aus; aber das Lanolin ist imstande, bis ungefähr 30 pC Wasser oder wässeriger Auflösungen verschiedenster Substanzen dauernd festzuhalten und doch immer noch eine consistente Salbe darzustellen. Eine solche Ware trennt sich auf dem Wasserbade in eine klare, nicht gefärbte, wässerige, neutrale Schicht und das aufschwimmende Lanolin, welches, mit Weingeist digerirt, diesem ebenfalls keine Reaction auf Lackmus verleiht.

Löst man das entwässerte Lanolin in 100 Teilen Chloroform, lässt einige Tropfen der Flüssigkeit verdunsten und trocknet den Rückstand mit rauchender Salpetersäure zur Trockne ein, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher, in der Wärme mit Ammoniak befeuchtet, gelbrot wird. Schüttelt man die Chloroformlösung wiederholt mit einem gleichen Volum Schwefelsäure (1,88), so trennt sich das Gemisch in zwei rot

gefärbte Schichten; die untere, blutrote, zeigt im auffallenden Lichte starke grüne Fluorescenz, weniger die obere, welche nach und nach mehr carminrot, zuletzt braun oder grünlich erscheint. An der Berührungsfläche entstehen schwarze, schmierige Tropfen. Wenn man die Chloroformlösung (1 = 100) recht langsamer Verdunstung überlässt, so bleibt ein weicher Rückstand, welcher keine Krystallisation zeigt.

Prüfung. Mit Natronlauge gekocht, darf das Lanolin nicht Dämpfe ausgeben, welche Lackmuspapier blau färben oder Phenolphtaleïnpapier (II., § 197, S. 127) röten. Das in oben erwähnter Weise abgeschiedene Wasser kann gewogen oder gemessen werden; 30 pC desselben pflegen in richtig beschaffener Ware vorhanden zu sein. Dieses Wasser darf kein Glycerin und nur Bruchteile eines Procentes festen Rückstandes liefern, wenn man es eindampft.

Geschichte. Die im Vergleiche mit den Fetten sehr grosse Beständigkeit der Cholesterinester und die Mischbarkeit der letzteren mit Wasser und wässerigen Lösungen lassen in dem Lanolin eine geeignete Salbengrundlage erkennen. Das Verdienst seiner Einführung kommt LIEBREICH (1885) zu, nachdem schon VAUQUELIN (1803) und CHEVREUL (1828) die Zusammensetzung des Wollschweisses untersucht hatten.

XXXIII. Kohlehydrate.

§ 236. Übersicht.

Die Kohlehydrate sind nach den Formeln $C^6H^{12}O^6$, $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^6H^{10}O^5$ zusammengesetzt; die den beiden letzteren entsprechenden Verbindungen stellen sich als Anhydride der ersten Gruppe dar und vermögen unter dem Einflusse von Säuren oder durch die Gärung in Verbindungen der Formel $C^6H^{12}O^6$ überzugehen. Einige der Kohlehydrate der Gruppe $C^6H^{10}O^5$ können nicht in Wasser aufgelöst werden, alle

übrigen sind darin löslich; die nach $C^{12}H^{22}O^{11}$ und nach $C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzten sind die Zuckerarten und Gummiarten. Manche Kohlehydrate verhalten sich wie Alcohole, einige auch zugleich wie Aldehyde, indem sie Wasserstoff aufnehmen und reducirende Wirkungen zeigen. Denselben kommt mit einigen Ausnahmen (o) Rotationsvermögen zu; sie lenken die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts: ↗, oder nach links: ↖ ab. Das nachstehende Verzeichnis führt eine Auswahl der bemerkenswertesten Kohlehydrate des Pflanzenreiches und einige der künstlich aus denselben zu gewinnenden Abkömmlinge vor.

I. Gruppe des Traubenzuckers, $C^6H^{12}O^6$:

↗ Traubenzucker, Dextrose oder Glycose, mit OH^2 krystallisirend,
↖ Fruchtzucker oder Laevulose,
↗ Galactose (früher Lactose genannt), künstlich aus Milchzucker,
↖ Sorbin, im Safte der Beeren von Sorbus aucuparia,
↗ Arabinose, künstlich aus arabischem Gummi,
o Mannitose, künstlich aus Mannit,
o Inosit, mit $2\,OH^2$ krystallisirend, in Pflanzen und Tieren verbreitet.

II. Gruppe des Rohrzuckers, $C^{12}H^{22}O^{11}$:

↗ Rohrzucker (Saccharose), immer wasserfrei,
↗ Maltose, krystallisirt mit OH^2,
↗ Milchzucker (Lactose), krystallisirt mit OH^2,
↗ Melitose, mit $3\,OH^2$ krystallisirend. Auf Eucalyptus-Arten Australiens, besonders auf *E. viminalis* LABILLARDIÈRE. Auch aus den Samen der Baumwollenstauden, sowie aus Melasse unter dem Namen *Raffinose* dargestellt,
↗ Melezitose, mit OH^2 krystallisirend, von den Blättern der Lärchtanne, *Pinus Larix* L., doch nur selten, ausgeschwitzt,
↗ Mycose oder Trehalose, krystallisirt mit $2\,OH^2$, im Mutterkorne und in der Trehala, den Puppen-Cocons orientalischer Rüsselkäfer.

III. Gruppe der Cellulose, $C^6 H^{10} O^5$, wohl meist $C^{12} H^{20} O^{10}$ oder $C^{18} H^{30} O^{15}$:

Cellulose,

↗ Stärke, lufttrocken $= (C^6 H^{10} O^5)^2 + 3\,OH^2$,

↗ Dextrin,

↖ Sinistrin, in der Meerzwiebel und wahrscheinlich in vielen anderen Pflanzen,

↖ Inulin, in den Wurzeln der Compositen und einiger weniger anderer Pflanzen,

↖ Triticin, in Rhizoma Graminis, — vielleicht identisch mit Sinistrin.

IV. Gruppe des Gummis:

↖ Gummi, lufttrocken $= C^{12} H^{22} O^{11} + 3\,OH^2$,

↗ Gummi (rechts drehende Sorten seltener), Schleim der Pflanzen.

Die Zuckerarten der ersten Gruppe sind imstande, durch Austausch von 5 Wasserstoffatomen gegen Säureradicale Ester zu bilden, müssen also neben der Aldehydgruppe CHO fünf Hydroxylgruppen enthalten, woraus die Formel $C^5H^6(OH)^5CHO$ oder, ihrem Gesamtverhalten genauer entsprechend, der Ausdruck $CH^2.OH(CHOH)^4CHO$ für ihren Bau folgt.

Wenn man sich in den Seite 43 genannten sechssäuerigen Alcoholen eine Alcoholgruppe CH^2OH zu CHO oxydirt denkt, so gelangt man zu der Formel der Zuckerarten $C^6H^{12}O^6$. Wie diesen letzteren, kommt auch jenen Alcoholen ein süsser Geschmack zu.

Die Zuckerarten der zweiten Gruppe sind aufzufassen als Vereinigung zweier Molecüle der ersten Gruppe unter Wasserabspaltung: $C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6 = OH^2 + C^{12}H^{22}O^{11}$. Umgekehrt zerfallen sie leicht unter verschiedenen Umständen in Substanzen der ersten Gruppe, indem sie Wasser aufnehmen. Im Rohrzucker und den übrigen Gliedern seiner Reihe sind 8 Hydroxylgruppen anzunehmen: $C^{12}H^{14}O^3(OH)^8$.

Auch die Glieder der Cellulose-Gruppe lassen sich bei Gegenwart von Wasser leicht in Substanzen der ersten Abteilung überführen.

Dieses gelingt weniger vollständig bei der vierten Gruppe, deren Glieder auch als Auswurfsstoffe der Pflanzen eine besondere physiologische Bedeutung in Anspruch nehmen. Mit dem Milchzucker teilt das Gummi die Eigenschaft, Schleimsäure (§ 242) zu liefern, wenn man es mit Salpetersäure behandelt.

§ 237. Rohrzucker. Saccharose. — Saccharum.

Vorkommen und Darstellung. Der Rohrzucker ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, in grösster Menge und Reinheit in den Halmen des Zuckerrohres, den Wurzeln der Runkelrüben, in den Stämmen einiger nordamericanischen Ahornarten und mehrerer asiatischen Palmen. Für Europa kommen nur die beiden erstgenannten Quellen in Betracht.

Das *Zuckerrohr* enthält z. B. auf Cuba bis 18 pC seines Gewichtes an Zucker; durch dreimaliges Auspressen erhält man dort jedoch nur ungefähr 10 pC, dabei aber Pressrückstände, „Bagazo", welche als Brennmaterial unentbehrlich sind. Man wendet daher auf Cuba das Macerationsverfahren nicht an, welches bis 14 pC des Zuckers liefern würde.

In dem ausgepressten Safte kommen durchschnittlich 18 pC Zucker und 81 pC Wasser vor, so dass auf Salze, Schleim, Eiweiss nur ungefähr 1 pC im ganzen entfällt; eine verschwindende Menge des Zuckers ist Invertzucker. Der Saft wird durch Kochen mit ein wenig Kalkmilch von Säuren, Proteïnstoffen und anderen Begleitern des Zuckers gereinigt, die von dem grünen Schaume befreite Flüssigkeit eingedampft und der Krystallisation überlassen, indem man durch Rühren die Bildung grosser Krystalle verhindert und die Abscheidung der braunen Mutterlauge, der *Melasse*, befördert. Nachdem diese aus den durchlöcherten Krystallisirgefässen abgetropft ist, bringt man den Zucker als Rohzucker, Moscovade, Cassonade nach Europa. Hier wird er wieder aufgelöst, durch Eiweiss

oder Blut geklärt, vermittelst Knochenkohle entfärbt, filtrirt und in Vacuumpfannen soweit eingedampft, dass der Zucker in den auf 80° gehaltenen Pfannen, in welche er ausgeschöpft wird, zu krystallisiren beginnt. Indem man durch Rühren die Bildung kleiner Krystalle befördert, lässt man die Temperatur auf 50° sinken und füllt den Krystallbrei in die Zuckerbrotformen. Aus der Spitze dieser letzteren lässt man nach einem halben Tage die Mutterlauge ab und beseitigt den Rest derselben durch Centrifugalmaschinen und durch das Decken, d. h. durch langsame Verdrängung vermittelst Wasser oder Zuckerlösung. Die ausgewaschenen Zuckerbrote werden schliesslich getrocknet.

Davon abgesehen, dass z. B. auf Cuba eine Pflanzung des Zuckerrohres bisweilen 30 Jahre lang dauert, ist auch aus chemischen Gründen die Gewinnung des Zuckers aus *Rüben* weit umständlicher. Nicht nur sind diese häufig ärmer an Zucker, sondern letzterer ist hier auch von zahlreicheren, mehr störenden Substanzen, wie Pectin, Eiweiss, einer Reihe von Salzen, begleitet. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 8 bis 9 pC vom Gewichte der Rüben, aber den bewunderungswürdigen Fortschritten der deutschen Industrie ist es neuerdings gelungen, bis über $10^1/_2$ pC zu erzielen; einzelne Rübensorten geben sogar 17 pC Zucker.

Der Rübensaft wird mit Kalk oder Strontian behandelt, der Überschuss der Basen durch Kohlensäure ausgefällt, die Flüssigkeit durch Kohle entfärbt und in Vacuumpfannen concentrirt, wobei infolge der Zersetzung der Proteïnsubstanzen Ammoniakentwickelung eintritt. Dem schliesslichen Einkochen bis zum Krystallisationspuncte geht eine nochmalige Filtration durch Knochenkohle voraus. Je nach der Reinheit werden die Sorten als Raffinade, Melis, Kochzucker oder Lumpzucker, Farinzucker, Krystallzucker, Candiszucker u. s. w. unterschieden.

Die Menge des jährlich im ganzen dargestellten Zuckers bleibt vermutlich wenig unter 5 Millionen Tonnen (zu 1000 kg); Deutschland liefert über 1 Million, Cuba bis 700 000 Tonnen, Canada 10 000 Tonnen (Ahornzucker).

Zusammensetzung.	12 C	144	42.11
	22 H	22	6.43
	11 O	176	51.46
	$C^{12}H^{14}(OH)^8O^8$	342	100.00

Gefunden von:

	Lavoisier 1789	Berzelius 1813	Liebig 1834
C	28	41.48	42.30
H	8	7.05	6.45
O	64	51.47	51.25

Eigenschaften. Der Rohrzucker krystallisirt in grossen Gestalten des monoklinen Systems von 1.595 sp. Gew. bei 15°, 1.588 bei 4°, welche sich bei 100°, selbst nach langer Zeit, nicht verändern.

1 Teil Zucker bedarf zur Auflösung an Wasser: 0.54 Teile bei 0°, 0.476 bei 15°, 0.408 bei 45°. Bei weiterer Erwärmung erhöht sich das Lösungsvermögen des Wassers sehr rasch, so dass sich der Zucker bei 100° schon mit der kleinsten Menge Wasser verflüssigt. 1 Liter bei 15° gesättigter Zuckerlösung besteht aus 910.8 g Zucker und 434.2 g Wasser; sp. Gew. = 1.345.

Der süsse Geschmack des Zuckers ist kaum noch wahrnehmbar, wenn man 1 ccm seiner Auflösung in 100 Teilen Wasser kostet.

Die Auflösung des Zuckers in Wasser erfolgt unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung. 2 Teile Zucker, gelöst in 1 Teil Wasser, stellen eine neutrale Flüssigkeit von 1.330 sp. Gew. dar, welche sich in allen Verhältnissen klar mit Weingeist von 0.88 sp. Gew. bei 15° mischt. 3 Vol. der eben erwähnten wässerigen Zuckerlösung bewirken selbst bei einmaligem Aufkochen mit 1 Vol. alkalischem Kupfertartrat (Fehling'scher Lösung, § 242) keine Ausscheidung von Kupferoxydul und ebensowenig wirkt der Rohrzucker reducirend auf Silbernitrat, Wismuttartrat oder Quecksilberjodid (siehe bei Traubenzucker).

1 Teil Zucker erfordert zur Auflösung an Weingeist von 70 Volumprocenten Alcohol: 2.5 Teile bei 40° und 4.7 Teile

bei 14°, sowie 106 Teile Weingeist von 90 Volumprocenten bei 14° und ungefähr 40 Teile bei 40°.

Die Auflösungen des Rohrzuckers drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Bei 100° erleidet der Rohrzucker keine Veränderung; bei 160° schmilzt er und erstarrt bei der Abkühlung zu einer rissigen, glasartigen, schwach bräunlichen Masse, welche bei längerer Aufbewahrung wieder klein krystallinisch und daher trübe wird. Findet die Erhitzung des Zuckers unter Zusatz von wenig Wasser statt, so erhält man eine hygroscopische, nicht rissige, amorphe Masse, den sogenannten *Gerstenzucker*, welcher ebenfalls nach einiger Zeit wieder krystallinisches Gefüge annimmt.

Auf 180° erhitzt, spaltet sich der Rohrzucker in Traubenzucker (Dextrose), $C^6H^{12}O^6$, und Laevulosan, $C^6H^{10}O^5$; von 220° ab verwandeln sich beide unter Entwickelung eigentümlich riechender Dämpfe in *Caramel*, ein dunkelbraunes Gemenge verschiedener Körper von bitterem Geschmacke, welche durch Wasseraufnahme nicht wieder in Zucker übergehen.

In noch höherer Temperatur bläht sich der Zucker stark auf und gibt sehr zahlreiche Producte, namentlich Sumpfgas, CH^4, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aldehyd, Essigsäure, Aceton. Hierbei bleibt eine lockere, glänzende, schwer zu verbrennende Kohle übrig.

Während der wasserfreie Traubenzucker sich in der Kälte ohne Färbung in Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. löst, färbt sich der Rohrzucker, selbst wenn man ihn als feines Pulver in geringer Menge auf kalte Schwefelsäure streut, nach einer Stunde schon braun, dann schwarz. Durch verdünnte Säure von weniger als 5 pC SO^4H^2 wird er rasch in der Wärme, langsamer in der Kälte in gleichviel Molecüle Traubenzucker und Laevulose (§ 240) zerlegt. Auch die übrigen Mineralsäuren, sowie die stärkeren organischen Säuren vermögen ebenso zu wirken. Hierbei lässt sich die Bildung gefärbter Nebenproducte nicht ganz vermeiden, auch ist die Beseitigung der invertirenden Säure lästig. Beide Übelstände werden ausgeschlossen, wenn

man Kohlendioxyd unter starkem Drucke auf die Zuckerlösung einwirken lässt; erwärmt man gleichzeitig, so schreitet die Inversion sehr rasch vor. Die Fermente führen den Rohrzucker ebenfalls in jene beiden Zuckerarten über, welche erst fähig sind, der Gärung zu unterliegen.

Wird der Zucker mit mässig concentrirten Mineralsäuren gekocht, so scheiden sich braune Flocken, die sogenannten *Huminsubstanzen* und *Ulminsubstanzen*, ab; Schwefelsäure von nur 2 pC Säuregehalt bräunt den Zucker schon bei 60°; ähnlich wirkt auch Oxalsäure, welche man mit Zuckerlösung im Wasserbade abdampft. Traubenzucker, Milchzucker und Gummi verhalten sich gleich. Auch durch siedende Ätzlauge werden diese Körper braun und schwarz; Ammoniak, das man mit denselben in ein Rohr einschliesst und im Wasserbade erwärmt, färbt sie ebenfalls braun.

Dem mittelst verdünnter Schwefelsäure erhaltenen „Ulmin" lässt sich mit sehr schwacher Kalilauge (1.041 sp. Gew.) *Sacchulminsäure* entziehen, die man aus dem Filtrate durch Säure ausfällt, in Weingeist auflöst und wieder mit Wasser oder Äther niederschlägt. Bei 100° getrocknet, zeigt sich die Sacchulminsäure kaum noch löslich in Alkalien, gar nicht in Alcohol. Da neben derselben aus dem Zucker auch Ameisensäure entsteht, so gibt folgende Gleichung eine Vorstellung von dieser Zersetzung:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2 = 6\,OH^2 + H.CO\,OH + C^{11}H^{10}O^4$$

Sacchulminsäure.

Durch Kochen des Zuckers mit Salpetersäure von 1.80 sp. Gew. entstehen besonders *Zuckersäure*, $C^4H^4(OH)^4(CO\,OH)^2$, Oxalsäure und Kohlendioxyd, auch Spuren von Weinsäure, abgesehen von den niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes. Lässt man 3 Teile Salpetersäure von 1.25 auf 1 Teil Zucker einwirken und dabei die Temperatur 50° nicht überschreiten, so entsteht fast nur Zuckersäure und keine Oxalsäure.

Wenn man bei 15° Ätzkalk in eine zehnprocentige Zuckerlösung einträgt, so verbindet sich 1 Mol. des ersteren,

besonders in der Kälte, leicht mit 1 Mol. Zucker. Durch Alcohol wird die amorphe Masse $C^{12}H^{22}O^{11}CaO + 2OH^2$ ausgefällt, welche sich in kaltem Wasser leicht wieder auflöst. In der Wärme trübt sich die Lösung und klärt sich während des Erkaltens, aber beim Kochen setzt sich die nicht wieder lösliche Verbindung $C^{12}H^{22}O^{11}(CaO)^3 + 3OH^2$ ab, während Zucker frei wird. Sättigt man eine verdünnte Zuckerlösung mit Ätzkalk und trägt in der Kälte noch mehr Kalkpulver ein, so scheidet sich aller Zucker in Form jenes dreibasischen *Saccharates* ab. Man kann dieses in getrocknetem Zustande aufbewahren, aber nach Jahr und Tag verwandelt es sich doch in Carbonat, Acetat, Formiat und Oxalat. Bringt man 2 Mol. Kalk auf 1 Mol. Zucker in die eiskalte Lösung des letzteren, so schiessen schöne Krystalle $C^{12}H^{22}O^{11}(CaO)^2$ an, welche in 33 Teilen kalten Wassers löslich sind.

Auch Strontium und Baryum verbinden sich mit Zucker; die Calciumsaccharate und Strontiumsaccharate werden zur Gewinnung des Zuckers aus Mutterlaugen benutzt. Während der Zucker selbst schon bei anhaltendem Sieden concentrirter Lösungen einer beginnenden Inversion unterliegt, ertragen seine eben genannten Metallverbindungen sehr wohl eine höhere Temperatur.

Zuckerlösungen wirken auf metallisches Blei und Bleioxyd ein; vermischt man Bleiessig mit soviel Ammoniak, als er ohne Trübung verträgt und tropft Zuckerlösung dazu, so erhält man den gallertartigen Niederschlag $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11} + OH^2$, welcher sich in siedendem Wasser auflöst und beim Erkalten in Krystallwarzen anschiesst.

Im Rohrzucker können die Wasserstoffatome von 8 Hydroxylgruppen durch Säureradicale vertreten werden, wodurch amorphe, unlösliche Ester entstehen; Essigsäureanhydrid liefert bei 160° die Verbindung $C^{12}H^{14}(O.C^2H^3O)^8O^3$, welche durch Wasser in Invertzucker und Essigsäure zerlegt wird.

Durch Chlor oder Brom entsteht aus dem Zucker *Gluconsäure:* $C^{12}H^{22}O^{11} + 3OH^2 + 4Br = 2C^6H^{12}O^7 + 4HBr$. Diese nur als Syrup darstellbare Säure, deren Baryumsalz leicht

krystallisirt, lässt sich ebensogut aus Traubenzucker erhalten.

Prüfung. Weisse, trockene Zuckersorten, wie sie zum pharmaceutischen Gebrauche allein zulässig sind, liefern mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser ohne Rückstand einen farblosen, klaren, neutralen Syrup von den oben angegebenen Eigenschaften. Solchen Sorten, welche nicht vollkommen rein weiss sind, hilft die Industrie mit Ultramarin, Indigo, Smalte oder Berlinerblau nach, welche bei der Auflösung grösserer Mengen Zucker allmählich, oft äusserst langsam, zu Boden sinken. Diese Zusätze können der Natur der Sache nach nur höchst unbedeutend sein, so dass sie kaum in Betracht kommen, wenn der Zucker sonst rein ist. Doch kann durch Ultramarin Schwefelwasserstoff entwickelt werden, wenn damit verunreinigter Zucker z. B. mit sauren Fruchtsäften verarbeitet wird.

Die Preisverhältnisse erlauben kaum einen betrügerischen Zusatz von Traubenzucker oder Milchzucker zu Rohrzucker bester Sorte, da jene Zuckerarten in genügender Reinheit nicht billiger zu haben sind, als Rohrzucker. Gepulvertem Rohrzucker könnten allerdings z. B. billigere Traubenzuckersorten beigemischt werden. Diese wären durch ihr Reductionsvermögen (siehe bei Traubenzucker) zu erkennen.

Tropft man zu einer siedenden, mit sehr wenig Ammoniak versetzten Rohrzuckerlösung eine Auflösung von 1 Silbernitrat in 100 Teilen Wasser, so entsteht keine Veränderung, aber bei Gegenwart von nur 2 pC Milchzucker oder Traubenrohrzucker färbt sich die Flüssigkeit braun und nach kurzem setzt sich daraus Silber ab.

Dextrin würde sich bei der Vermischung concentrirter Zuckerlösung mit Weingeist (Seite 252) abscheiden und wäre nach dem Abtropfen und Abdunsten des Weingeistes mit Jodwasser zu prüfen, wodurch es eine rötliche bis violette Farbe annimmt.

Soll der Zucker quantitativ bestimmt werden, so muss man ihn in Invertzucker überführen und mit alkalischem Kupfertartrate titriren. Man löst eine genau zu bestimmende Menge

Zucker (nicht viel mehr als 1 g) in ungefähr 150 ccm Wasser, fügt 10 Tropfen Salzsäure von 1.11 sp. Gew. zu und erwärmt im Wasserbade eine halbe Stunde lang. Nach dem Erkalten neutralisirt man mit Soda und verdünnt auf 200 ccm. Verwendet man nun 10 ccm FEHLING'scher Lösung, so zeigen diese 0.0475 Rohrzucker an, welche in dem zur Titrirung verbrauchten Volum der obigen Zuckerlösung enthalten waren. Hieraus berechnet man den Gehalt der letzteren. 1 Mol. Rohrzucker liefert bei der Inversion 1 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Laevulose:

$$\underset{342}{C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{18}{OH^2} = \underset{180}{C^6H^{12}O^6} + \underset{180}{C^6H^{12}O^6}$$

Laevulose wirkt gleich auf die alkalische Kupferlösung, wie der Traubenzucker, daher der Verbrauch von 10 ccm Lösung 0.050 g Invertzucker anzeigt. Dieser Menge entsprechen 0.0475 g Rohrzucker: $360 : 342 = 0.05 : 0.0475$.

Bei der Ausführung dieser Prüfung erwärmt man die Kupferlösung in einer Porzellanschale zum ruhigen Sieden, so dass nur der Grund, nicht der Rand über der Flüssigkeit von einer schwachen Flamme getroffen wird, und lässt aus der Bürette langsam Zuckerlösung zufliessen, solange noch gelbgrünliche Wölkchen von Kupferoxydulhydrat erscheinen.

Geschichte. Das Zuckerrohr ist in Indien einheimisch und der Name Zucker selbst stammt aus der Sanskritsprache. Obwohl dem griechischen Altertume nicht ganz unbekannt, gelangte der Zucker doch erst viel später, vermutlich nur als Heilmittel, etwas regelmässiger nach Europa und wurde in den Mittelmeerländern auch dargestellt. Die Pharmacie des Mittelalters führte mehrere verschiedene Zuckersorten, z. B. maltesischen (Saccharum melitense), später Saccharum madeirense und canariense, lange Zeit auch solchen von der Insel S. Thomé im Busen von Guinea (Saccharum thomasinum). Von dem arabischen Worte Kand abgeleitet, hiess, wie übrigens heute noch, eine Zuckersorte in grossen Krystallen *Saccharum candum*. Nach einem persischen Ausdrucke Tabarzadh, welcher eigentlich Steinsalz bedeutet, wurde Saccharum *Tabarzed*, vermutlich dem Candis-

zucker sehr ähnlich, unterschieden. Bisweilen hiess der Zucker in grossen Krystallen, welche vielleicht in der That aus Indien kamen, geradezu *Sal indum*, so noch 1604 und 1658 in den Inventarien der Ratsapotheke zu Braunschweig, in welcher ein Jahrhundert früher schon Hutzucker, Mehlzucker neben Candiszucker und Penidium vorkam. *Penidiumzucker* hiess der Gerstenzucker, den man auch wohl durch Schmelzen mit Weinstein infolge teilweiser Inversion dauernder in amorphen Zustand übergeführt hatte.

Kurz nach der Entdeckung Americas wurde das Zuckerrohr dorthin verpflanzt und heute liefert die neue Welt mehr Zucker, als die Heimat des Zuckerrohres. OLIVIER DE SERRES hatte zwar 1705 den Zucker in der Runkelrübe erkannt, aber erst MARGGRAF gab 1747 in Berlin den Anstoss zur Rübenzucker-Industrie, und sein Schüler ACHARD betrieb 1796 zuerst eine Rübenzuckerfabrik zu Kunern in Schlesien. Die 1811 von NAPOLEON verhängte Continentalsperre führte hauptsächlich den Aufschwung dieser Industrie herbei.

Die Inversion des Zuckers wurde zuerst 1847 durch DUBRUNFAUT untersucht.

§ 238. Zuckersyrup. — Syrupus simplex.

Von dem arabischen Worte *Scherab*, Getränke, abgeleitet, bezeichnet der Ausdruck Syrup seit dem Mittelalter concentrirte Zuckerlösungen. Von passendster Consistenz wird der einfache Syrup erhalten durch Auflösung von 60 bis 64 Teilen Zucker in soviel Wasser, dass 100 Teile erhalten werden. Syrup nach ersterem Verhältnisse zeigt bei 15° ein sp. Gew. von 1.2907.

Da (nach Seite 252) 28.6 Teile Wasser genügen, um 60 Zucker aufzunehmen, so ist die Anwendung gelinder Wärme nur erforderlich, um die Arbeit zu beschleunigen, was bei der Temperatur des Wasserbades leicht erreicht wird. Das Aufkochen war üblich und nützlich in einer Zeit, wo der Zucker weniger rein zu haben war. Um den Syrup zu klären, setzte

man dann wohl auch Eiweiss dazu. Durch längeres Kochen wird schon eine Inversion des Zuckers (siehe oben, Seite 257) herbeigeführt, die Haltbarkeit des Syrups also insofern vermindert, als der Traubenzucker, nicht der Rohrzucker, direct in Gärung überzugehen imstande ist.

Die übrigen Syrupe werden erhalten durch Auflösung bestimmter Mengen von Zucker in Flüssigkeiten, welche durch Aufguss oder Aufkochung vorschriftsmässig dargestellt werden. Gewöhnlich wird das gleiche Verhältnis des Zuckers zum Lösungsmittel genommen, wie bei Syrupus simplex. Die vollkommene Klarheit der zusammengesetzten Syrupe muss durch vorherige Filtration der Flüssigkeiten erreicht werden, welche den Zucker aufnehmen sollen, nicht durch Kochen des Syrups. Am zweckmässigsten giesst man anfangs nur einen Teil der Flüssigkeit auf den Zucker und lässt ihn zerfallen, bevor die ganze Menge derselben beigefügt wird. Manche dieser Syrupe sind weit mehr geneigt, in Gärung zu geraten, als die reine Zuckerlösung; sie müssen daher, vor Luftzutritt geschützt, möglichst kühl aufbewahrt werden. So besonders der eiweisshaltige *Mandelsyrup*, der auch im Gegensatze zu den übrigen Syrupen seiner Natur nach nicht klar sein kann.

Dem *Himbeersyrup* wird bisweilen durch fremde Farben, besonders Anilinfarben, nachgeholfen. Manche derselben gehen beim Schütteln in Äther oder Chloroform über, was bei dem Farbestoffe der Himbeere nicht der Fall ist. Hingegen zeigt sich letzterer der Salpetersäure von 1.18 sp. Gew. gegenüber sehr widerstandsfähig; ein Gemenge von gleichviel Himbeersyrup und Säure entfärbt sich erst nach Monaten. Durch 1 Teil Bleiessig, verdünnt mit 2 Teilen Weingeist, wird der Farbstoff von 1 Teil Himbeersyrup gefällt; das Filtrat ist nur rot gefärbt, wenn fremde Farbstoffe vorhanden sind.

§ 239. Traubenzucker. Dextrose. Glycose.

Vorkommen. In sehr vielen, besonders den süss schmeckenden Früchten, häufig, wenn nicht immer, begleitet von Laevu-

lose (Fruchtzucker); ein solches Gemenge ist auch der *Honig*. Bei gewissen, krankhaften Veränderungen des menschlichen Organismus tritt Traubenzucker im Harne reichlich auf (Harnzucker).

Bildung. Traubenzucker entsteht unter den § 236 und § 237 angedeuteten Einflüssen aus den Kohlehydraten der beiden anderen Gruppen unter Aufnahme von Wasser:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2 = 2\,C^6H^{12}O^6 \text{ und}$$
$$C^6H^{10}O^5 + OH^2 = C^6H^{12}O^6.$$

Ferner finden sich in der Natur zahlreiche Ester der Traubenzuckergruppe, die sogenannten Glycoside, wie z. B. das Amygdalin, Arbutin, Chinovin, Convolvulin, einige Gerbsäuren, Jalapin, Salicin, Saponin, von welchen ebenfalls bald durch Säuren, bald durch Gärung, Emulsin oder Alkalien Zucker abgespalten werden kann, welcher allerdings nicht in allen Fällen Traubenzucker ist.

Darstellung. Aus körnig-krystallinischem Honig erhält man den Traubenzucker, wenn man den ersteren mit $^1/_{10}$ Weingeist anrührt, welcher den schwierig krystallisirbaren Anteil des Honigs, die *Laevulose (Fruchtzucker* oder *Schleimzucker)* auflöst, während der grösste Teil des Traubenzuckers zurückbleibt und durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Weingeiste und zuletzt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste von 0.850 sp. Gew. gereinigt wird.

Wenn man in kalten Weingeist von 0.864 sp. Gew., welcher mit ungefähr 7 pC rauchender Salzsäure versetzt ist, gepulverten Rohrzucker bis zur Sättigung einträgt, so krystallisirt sehr bald Traubenzucker heraus, welcher mit reinem Weingeiste in der Kälte gewaschen und aus siedendem, starkem Weingeiste umkrystallisirt werden kann.

Fabrikmässig stellt man den Traubenzucker dar, indem man 100 Teile luftrockenes Stärkemehl, mit 100 Wasser angerührt, in ein siedendes Gemenge von 4 Teilen Schwefelsäure (1.83 sp. Gew.) und 300 Teilen Wasser fliessen lässt. Der Zusatz des Stärkemehles muss so bemessen werden, dass das Sieden keinen Augenblick unterbrochen wird, sonst würde der

rasche und regelmässige Gang der Zuckerbildung durch Kleisterbildung gestört werden. Unter fortwährendem Rühren wird die Mischung solange gekocht oder in geschlossenem Gefässe auf 150° erhitzt, bis eine Probe, mit 6 Teilen absolutem Alcohole verdünnt, nur noch eine Trübung, aber keinen Niederschlag von Dextrin mehr gibt und Jodtinctur mit der Probe eine rein braune Mischung bildet.

Eine sehr geringe Menge Salpetersäure, die man anfangs der sauren Flüssigkeit zusetzt, beschleunigt die Umwandlung der Stärke. Die Schwefelsäure wird alsdann vermittelst fein zerriebenen Calciumcarbonates als Gyps niedergeschlagen und die letzten Reste derselben schliesslich durch Baryumcarbonat beseitigt. Die vollkommen neutralisirte Zuckerlösung wird mit Dampf zum sp. Gew. von ungefähr 1.120 eingeengt, durch Tierkohle filtrirt und bis zum sp. Gew. 1.390 concentrirt, wobei am besten Vacuumpfannen zur Anwendung kommen. Nach einigen Tagen erstarrt die Flüssigkeit in der Kälte zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse, welche in den Handel gebracht wird und ungefähr 75 pC Traubenzucker enthält. Wenn man gleich nach Beginn der Krystallisation die Mutterlauge abgiesst, so erhält man eine reinere Ware, welche noch weiter verbessert werden kann, indem man die Krystallkrusten abtropfen lässt und in gelindester Wärme schmilzt. Beim Erkalten krystallisirt wieder der grösste Teil des Traubenzuckers, den man auf Gypsplatten bei 25° in Trockenstuben trocknet. Durch rasches Abdampfen der Lösungen kann man den Traubenzucker nicht sofort in Krystallen und nicht einmal leicht als feste, amorphe Masse erhalten.

Nebenproducte von unangenehmem Geruche, welche bei der Zuckerbereitung aus Stärkemehl auftreten, werden unmittelbar aus den geschlossenen, hölzernen Siedekästen nach den Kaminen geleitet.

Traubenzucker dient in vielen Fällen statt des Honigs, z. B. zu Backwerk, zur Darstellung von Tafelsenf, zum Beizen des Tabaks, in gebrannter Form (Caramel) zum Braunfärben von Branntwein, Essig, Wein u. s. f.

Zu diesen Zwecken ist es nicht erforderlich, ihn in feste Form zu bringen, so dass Traubenzucker (Stärkezucker, Glycose) im Handel auch als Syrup, oder als feste, undeutlich krystallinische Masse zu finden ist. Der Wassergehalt kann bei scheinbar trockener Ware doch 20 pC erreichen und darf bei geringeren Sorten von 10 bis 15 pC Dextrin begleitet sein.

Zusammensetzung (a) des bei 100° getrockneten Traubenzuckers:

6 C	72	40.0
12 H	12	6.7
6 O	96	53.3
$C^5H^6(OH)^5CHO$	180	100.0

(b) des aus Wasser krystallisirten, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten:

$C^6H^{12}O^6$	180	90.9
OH^2	18	9.1
	198	100.0

Eigenschaften. Der Traubenzucker liefert jedoch in concentrirten, wässerigen Lösungen in der Wärme auch wasserfreie Krystalle, wenn man eine kleine Menge entwässerten Zuckers in die Lösung gibt. Dieselben werden am besten aus Methylalcohol umkrystallisirt. Die Krystalle, denen man die Zusammensetzung $2(C^6H^{12}O^6)+OH^2$ zuschreibt, welche z.B. beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeiste erhalten werden, sind vermutlich nur Gemenge von (a) und (b).

Die Krystalle des Traubenzuckers sind immer klein und wenig ausgebildet. Die Krystalle (b), sp. Gew. = 1.38, lösen sich bei 17° in 1.022 Wasser zu einer Flüssigkeit, welche beträchtlich weniger süss schmeckt, als eine Auflösung von gleichviel Rohrzucker. Bei Siedehitze wird 1 Teil entwässerter Traubenzucker (a) von 4.6 Teilen Weingeist von 85 Gewichtsprocenten aufgelöst, bei 15° sind 50 Teile Weingeist dazu nötig.

Mit Chlornatrium in concentrirter, wässeriger Lösung zusammengebracht, liefert der Traubenzucker ansehnliche, leicht lösliche, rhombische Krystalle, $(C^6H^{12}O^6)^2 + NaCl + OH^2$,

welche 13.4 pC NaCl enthalten. Wird dem Traubenzucker mehr Kochsalz geboten, so entsteht die Verbindung $2(C^6H^{12}O^6 + NaCl) + OH^2$, deren Krystalle 23.6 pC Kochsalz enthalten. Auch Bromnatrium vereinigt sich mit Traubenzucker.

Bei Gegenwart ätzender Alkalien nimmt derselbe unter Braunfärbung besonders in der Wärme rasch Sauerstoff auf; er ist fähig, reducirende Wirkungen verschiedenster Art zu äussern, welche durch Gegenwart von Alkalien bedingt oder doch befördert werden. Setzt man z. B. einem Gemenge der Lösungen von Traubenzucker und Silbernitrat Ammoniak zu, so scheidet sich allmählich ein Silberspiegel ab; bei Siedehitze erfolgt augenblicklich Reduction des Silbersalzes. Durch 1 Mol. Traubenzucker, $C^6H^{12}O^6 = 180$, wird das Kupfer aus 5 Mol. Kupfervitriol, $SO^4Cu + 5OH^2 = 1247$, in Form von Oxydul, Cu^2O, oder Oxydulhydrat abgeschieden, wobei der Zucker neben anderen Producten auch Tartronsäure, $CH(OH)2COOH$, liefert. Dieses Reductionsvermögens bedient man sich zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers in der hiernach, § 242, auseinandergesetzten Weise.

Durch Traubenzucker wird schon beim Stehen in der Kälte Kupferoxydul aus alkalischen Kupferlösungen abgeschieden, noch rascher beim Erwärmen. 1 Teil Traubenzucker, in 1 Million Teilen Wasser gelöst, kann eben noch an der durch alkalisches Kupfertartrat in der Wärme hervorgerufenen rötlichen Färbung erkannt werden.

Aus einer Wismutlösung durch Weinsäure gefälltes Wismuttartrat löst sich in Ätzlauge auf und wird bei der Temperatur des Wasserbades, rascher in der Siedehitze durch Traubenzucker zu Metall reducirt, welches sich als schwarzes Pulver ausscheidet. Man stellt dieses Reagens dar, indem man 2 Teile Wismutnitrat (§ 139) mit 4 Teilen Seignettesalz (§ 85) in 100 Teilen Natronlauge von 1.119 sp. Gew. auflöst. Mit 10 Teilen dieser Flüssigkeit kann man, z. B. in 100 Teilen Harn, $^1/_2$ pC Zucker erkennen; andere Harnbestandteile wirken nicht auf die Wismutlösung.

Kocht man Quecksilberjodid, Sublimat oder Quecksilber-

oxyd mit einer Traubenzuckerlösung, so tritt keine Veränderung ein, aber die geringste Menge kohlensauren Natriums oder Bicarbonates genügt, um die Abscheidung von metallischem Quecksilber herbeizuführen. Tropft man zu einer siedenden Lösung von Ferridcyankalium, welche Traubenzucker enthält, Sodalösung, so erfolgt Reduction des ersteren zu Ferrocyankalium. Wird Traubenzuckerlösung mit verdünnter Auflösung von Picrinsäure, $C^6H^2(NO^2)^3OH$, gekocht und Soda beigefügt, so entsteht eine braunrote Lösung von picraminsaurem Natrium, $C^6H^2(NO^2)^2ONa$.

Bringt man 2 Teile Bleiessig mit 1 Teil Ammoniak von 0.96 sp. Gew. beinahe zum Sieden und tropft verdünnte Traubenzuckerlösung hinzu, so färbt sich der anfangs weisse Niederschlag fleischrot. Indigblau, $C^{16}H^{10}N^2O^2$, wird durch Traubenzucker unter Mitwirkung von Ätzlauge in Indigweiss, $C^{16}H^{12}N^2O^2$, übergeführt.

Die reducirende Wirkung auf Kupfertartrat, Wismuttartrat, Quecksilberjodid kommt ausser dem Traubenzucker und verwandten Substanzen auch noch anderen organischen Verbindungen zu, wie z. B. dem Picrotoxin. Resorcin wirkt auf alkalisches Kupfertartrat, aber nicht auf die Verbindungen des Witmutes und Quecksilbers; ebenso verhält sich das Antipyrin.

Wie § 176, S. 47 erwähnt, ist der Traubenzucker das wichtigste Material zur Darstellung des Alcohols, sei es, dass Traubenzucker enthaltende Flüssigkeiten direct der Gärung unterworfen werden, sei es, dass derselbe erst aus anderen Kohlehydraten erzeugt wird. Immer scheint dem Eintritte der Gärung anderer Zuckerarten die Umwandlung in Traubenzucker und Laevulose vorangehen zu müssen; die letztere ist gleichfalls direct gärungsfähig.

Die scheinbar so einfache Spaltung des Zuckers, $C^6H^{12}O^6$, in $2CO^2$ und $2C^2H^6O$ lässt sich in keiner anderen Weise herbeiführen, als durch die bei Weingeist, II., S. 48, erwähnte vegetative Thätigkeit.

Krystallisirter Traubenzucker, $C^6H^{12}O^6+OH^2$, erweicht schon von 60° ab, zerfliesst bei 90° zu dünnem Syrup und

verliert nach und nach das Krystallwasser; bei langsamer Erwärmung im trockenen Luftstrome gibt er dasselbe ohne Schmelzung ab und schmilzt dann bei 146°, ohne sich zu färben. Er löst sich, allmählich in kleinen Mengen in gleichviel concentrirte, kalte Schwefelsäure eingetragen, ohne Färbung zu einer esterartigen Verbindung. Concentrirte Salpetersäure liefert mit dem Traubenzucker ebenfalls Ester, beim Kochen Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Bei 170° gibt wasserfreier Traubenzucker OH^2 ab und wird zu *Glycosan*, $C^6H^{10}O^5$, welches mehr bitterlich als süss schmeckt und nicht gärungsfähig ist, bevor man es wieder durch verdünnte Säuren in Traubenzucker zurückverwandelt. Dem Glycosan mischt sich bei 170° schon Caramel bei, über 200° bläht sich die Masse auf und liefert hauptsächlich Caramel (siehe bei Rohrzucker).

Durch Natriumamalgam wird der Traubenzucker in wässeriger Lösung in Mannit verwandelt, als dessen Aldehyd ersterer aufzufassen ist; ausserdem treten hierbei auch Äthylalcohol und andere, homologe Alcohole, sowie Milchsäure auf.

Wie andere Kohlehydrate liefert der Traubenzucker unter den bei Milchsäure erwähnten Umständen reichliche Mengen derselben.

Geschichte. Lowitz erkannte 1792 die Eigenartigkeit des krystallisirbaren Anteiles des Honigs, Kirchhoff stellte zuerst Zucker aus Stärkemehl dar (1811), welcher anfangs für Rohrzucker gehalten wurde.

Nachdem Becquerel 1831 die Einwirkung von Rohrzucker in siedender, alkalischer Lösung auf Kupfervitriol bemerkt hatte, wurde dieselbe 1841 von Trommer in E. Mitscherlich's Laboratorium richtiger erkannt und als ebenso empfindliche, wie bezeichnende Reaction auf Traubenzucker verwertet. Fehling lehrte 1848 das alkalische Kupfertartrat (Fehling'*sche Lösung*) zur quantitativen Bestimmung des Zuckers benutzen.

§ 240. Laevulose.

Vorkommen. Bildung. Der Traubenzucker ist sehr häufig, ursprünglich vielleicht immer, begleitet von einem syrupartigen, nur schwierig in Krystallnadeln zu gewinnenden Zucker, dem *Fruchtzucker*, dessen Auflösungen die Polarisationsebene stark nach links drehen, weshalb er auch als *Laevulose* bezeichnet wird. Wie bei Rohrzucker erwähnt, wird dieser beim Kochen mit verdünnten Säuren, oder auch unter dem Einflusse gewisser Fermente in Invertzucker verwandelt, d. h. in ein Gemenge von Traubenzucker und Laevulose. Der flüssig bleibende Bestandteil des Honigs ist Laevulose und die Melasse des Zuckerrohrs enthält Laevulose.

Darstellung. Um die letztere von Traubenzucker zu trennen, bringt man das Gemenge derselben, z. B. den Invertzucker, mit Calciumhydroxyd zusammen, wodurch eine feste Verbindung der Laevulose entsteht, von welcher die flüssige Traubenzuckerverbindung des Calciums abgepresst und ausgewaschen werden kann. Die zurückbleibende Laevuloseverbindung wird alsdann mit Oxalsäure zerlegt. Durch Dialyse lässt sich die Scheidung des Traubenzuckers von der Laevulose nicht erreichen.

Zusammensetzung. Laevulose, im wasserfreien Zustande gedacht, ist procentisch gleich zusammengesetzt, wie der Traubenzucker.

Eigenschaften. Die Laevulose bildet gewöhnlich einen farblosen oder schwach gelblichen Syrup, der nicht weniger süss schmeckt, als der Rohrzucker; sie dreht weit stärker links, als der Traubenzucker unter gleichen Umständen die Polarisationsebene in entgegengesetzter Richtung zu drehen vermag. Zu Reagentien verhält sich die Laevulose wie der Traubenzucker; sie geht direct in Gärung über, doch weniger leicht als der letztere, so dass aus einem Gemenge beider Zuckerarten der Traubenzucker zuerst verschwindet.

Bei 170° gibt die Laevulose Wasser ab und verwandelt sich in *Laevulosan*, $C^6H^{10}O^5$, welches in concentrirter, wässeriger Lösung wieder zu Laevulose wird.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus der Laevulose *Laevulinsäure* nebst Ameisensäure: $C^6H^{12}O^6 = OH^2 + H.COOH + C^5H^8O^3$
Laevulinsäure.

Die letztere wird zweckmässiger dargestellt, indem man 5 Teile Rohrzucker mit 10 Teilen Wasser und 3 Teilen Salzsäure (sp. Gew. 1.16) in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und nach einigen Tagen die braunen Flocken abfiltrirt, welche sich hierbei bilden. Das Filtrat befreit man durch Eindampfen von dem grössten Teile der Salzsäure, verdünnt den braunen Rückstand mit heissem Wasser und entzieht ihm nach dem Erkalten die Laevulinsäure mit Äther. Dieser wird abdestillirt und der braun gefärbte, zurückbleibende Syrup auf 240° erhitzt, bei welcher Temperatur die Laevulinsäure übergeht. In einer Kältemischung liefert sie einen braunen, in der Kälte durch Pressen mit Papier weiter zu reinigenden Krystallbrei, aus welchem man endlich weisse, zerfliessliche, bei 33° schmelzende Blättchen erhält, die bei 239° sieden; in Wasser, Äther und Alcohol lösen sie sich leicht.

Die Laevulinsäure oder *Acetylpropionsäure*, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.COOH$, lässt sich in ähnlicher Weise aus Galactose (§ 242), Gummi, Cellulose, Carrageen, Inulin gewinnen, aber nicht aus Traubenzucker.

Kocht man Invertzucker mit Kalk, so entsteht *Saccharin*, $C^6H^{10}O^5$, welches aus Wasser in ansehnlichen, bei 160° schmelzenden, bitterlich schmeckenden Prismen erhalten werden kann. Ihre Auflösung geht besonders in der Wärme leicht in Saccharinsäure, $C^6H^{12}O^6$, über. — Seit 1886 wird der Name Saccharin auch einem ganz anderen Körper, dem Benzoësäure-Sulfimid, $C^6H^4\begin{smallmatrix}CO\\SO\end{smallmatrix}NH$, beigelegt.

§ 241. Honig. — Mel.

Die Honigbienen sammeln den von den Nectarien vieler Blüten abgesonderten und auch sonst ihnen zugänglichen Rohrzucker und verwandeln ihn durch ein besonderes Ferment

in *Invertzucker*, welchem oft noch eine geringe Menge unveränderten Rohrzuckers beigemischt bleibt. Ausserdem ist der Honig nicht ganz frei von Wachs, Farbstoff, Proteïnkörpern, von riechenden Stoffen, von Säuren und Salzen; auch Pollenkörner finden sich, wie das Microscop zeigt, eingemengt. Bei diesem Zusammenhange mit der Flora des betreffenden Landes ist es begreiflich, dass der Honig, je nach der Herkunft, in Geruch, Geschmack und Färbung Verschiedenheiten darbieten muss. Bienen, welche ausschliesslich mit Traubenzucker gefüttert werden, erzeugen weder Laevulose, noch Rohrzucker; ihr Honig bleibt einfach Traubenzucker. Der Honig wird in der bei Wachs angegebenen Weise von den Waben getrennt. Zum pharmaceutischen Gebrauche dient vorzugsweise inländischer, da der gegenwärtig in sehr viel grösserer Menge, besonders aus Cuba (Havanna) und Chili über Hamburg eingeführte Honig weit dunkler braun gefärbt zu sein pflegt und sehr häufig auch schon in Gärung begriffen ist. Der ebenfalls in grosser Menge von Nordamerica (besonders den Staaten New York, Nordcarolina, Kentucky, Missouri, Tennessee) gelieferte Honig pflegt regelmässig mit Rohrzucker und Stärke versetzt zu sein, und zwar in solchem Grade, dass diese Zusätze leicht kenntlich sind.

Da die Laevulose nicht feste Form annimmt, sofern sie nicht ganz eigens getrocknet wird, im Gegenteil Wasser aus der Luft anzieht, so scheidet sich der im Honig mit ihr gemengte, immer bei weitem vorherrschende Traubenzucker und selbst der in kleiner Menge etwa vorhandene Rohrzucker nur langsam in krystallinischen Krusten ab, welche dann allerdings den grössten Teil der flüssig gebliebenen Laevulose so einschliessen, dass der Honig zur festen Masse erstarrt. Diese Erstarrungsfähigkeit und Consistenz des Honigs wechseln demnach sehr mit der Zeit, je nach der Temperatur und der Trockenheit oder Feuchtigkeit der Luft, sofern er nicht dicht verschlossen aufbewahrt wird. Das Licht befördert das Auskrystallisiren des Traubenzuckers. Der Honig darf jedenfalls nicht dünnflüssiger, als ein richtig beschaffener Syrup sein;

sein sp. Gew. beträgt 1.489 bis 1.448. Mit 3 Teilen Wasser verdünnt, liefert der Honig eine nicht ganz klare, Lackmus schwach rötende Flüssigkeit, welche fast immer die Polarisationsebene stark nach links dreht. Rechts drehender Honig ist eine Ausnahme. Die Lösung des Honigs ist hauptsächlich wegen der Anwesenheit einer geringen, sehr wechselnden Menge eines Proteïnstoffes trübe; die saure Reaction scheint meist von Ameisensäure herzurühren.

Prüfung. Der Honig wird oft mit künstlich dargestelltem *Traubenzucker* versetzt, welcher in der Regel geringe Mengen von Gyps und Dextrin enthält. Letzteres sucht man in der Weise auf, dass man 3 g Honig, gelöst in 3 ccm warmen Wassers, mit 20 ccm Weingeist von 0.88 sp. Gew. vermischt; bei Anwesenheit von Dextrin lässt die Mischung weisse Flocken fallen, welche abfiltrirt und geprüft werden. Löst man den Honig im fünffachen Gewichte warmen Wassers auf und schüttelt die abgekühlte Flüssigkeit mit ein wenig gepulvertem Jod, so erteilt dieses derselben keine Färbung, wohl aber färbt sich eine dextrinhaltige Auflösung alsdann rötlich bis violett, oder bei Gegenwart von Stärke blau.

Ausser aus Dextrin und Stärke könnten jene Flocken auch wohl aus Leim bestehen, welcher an den ammoniakalischen Zersetzungsproducten beim Erhitzen zu erkennen ist. Gyps lässt sich der durch Einäscherung des Honigs erhaltenen Kohle oder Asche durch Wasser entziehen und in diesem durch Chlorbaryum und Ammoniumoxalat nachweisen. Dabei ist aber nicht zu übersehen, dass der Gyps bei der Einäscherung in Schwefelcalcium übergehen würde, wenn dieses nicht durch Befeuchtung mit Salpetersäure verhindert wird. Im wässerigen Auszuge der Kohle oder Asche sind übrigens auch bei reinem Honig immer Spuren von Calcium aufzufinden, so dass hieraus allein nicht auf Zusatz von Dextrin geschlossen werden darf.

Durch reichliche Beimischung von *Traubenzucker* oder *Rohrzucker* in Syrupform müsste das Linksdrehungsvermögen des Honigs, sowie Geruch und Geschmack abgeschwächt werden.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

Rohrzucker, welcher einigermassen reichlich zugesetzt wäre, kann in dem Honig in derart aufgefunden werden, dass die Menge des alkalischen Kupfertartrates bestimmt wird, welche der Honig zu reduciren vermag. Wird eine neue Probe nachher mit verdünnter Schwefelsäure (2 Teile SO^4H^2 in 100 Teilen Wasser) zwei Stunden lang gekocht, so geht der Rohrzucker in Invertzucker über, welcher nun, im Gegensatze zum Rohrzucker, ebensoviel Kupferoxydul auszuscheiden vermag, wie der Honig selbst. Ebenso wird auch das *Dextrin* durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt. Da nun im Honig immer nur eine geringe Menge *Rohrzucker* vorkommt, so findet man dessen Gehalt an Traubenzucker nach der Inversion nur wenig, oft gar nicht erhöht. Vor der Inversion ergibt guter Honig häufig 64 bis 72 pC Traubenzucker, nachher nur in seltenen Fällen, wie es scheint, eine Vermehrung von 10 pC. Diese Zunahme des Traubenzuckers nach der Inversion kann aber sehr leicht 25 pC übersteigen, wenn dem Honig Dextrin oder Rohrzucker zugesetzt worden war.

Rohrzuckermelasse enthält Chlornatrium und Calciumsalze; verkohlt man Honig in derart, dass man nach und nach kleine Portionen in eine glühende Platinschale fallen lässt und zieht die Kohle nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure aus, so erhält man im Filtrate schwache Reactionen auf Chlor und Calcium, wenn reiner Honig vorlag. Enthielt derselbe ansehnliche Mengen Melasse, so wird salpetersaures Silber in dem sauren, Ammoniumoxalat im ammoniakalischen Filtrate reichliche Fällung hervorrufen. *Rübenzuckermelasse*, welche weit reicher an organischen Salzen ist, kann wegen ihres schlechten Geschmackes nicht wohl zur Fälschung des Honigs dienen.

Feste Stoffe findet man bei der Verdünnung des erwärmten Honigs mit 3 Teilen Wasser und 10 Teilen Weingeist; der etwaige Absatz ist namentlich microscopisch zu prüfen. Feuerbeständige Stoffe erkennt man durch die Einäscherung;

reiner Honig hinterlässt dabei nicht über $^1/_3$ pC Asche, aber gefälschter Honig pflegt oft auch ebensowenig zu geben.

Der *Zuckergehalt* des Honigs kann in einfachster Weise bestimmt werden durch Verdünnung desselben mit dem doppelten Gewichte Wasser. Die Flüssigkeit muss nun bei 15° ein sp. Gew. von 1.101 bis 1.115 zeigen; erstere Zahl entspricht einem Gehalte von 24 pC, die zweite einem solchen von 27 pC Zucker. Honigproben, welche bei angegebener Verdünnung jene specifischen Gewichte zeigen, würden also $3.24 = 72$ und $3.27 = 81$ pC Zucker enthalten. Zwischen diesen Procentzahlen scheint wohl immer der Zuckergehalt des reinen Honigs zu liegen; auf das Wasser kommen durchschnittlich 20 pC.

Eine genaue quantitative Bestimmung des Zuckers lässt sich durch Titriren mit alkalischem Kupfertartrat erreichen.

Gereinigter Honig. — Mel depuratum.

Zum pharmaceutischen Gebrauche wird ein klarer Honig von dünnerer Consistenz erfordert, welcher in der Temperatur der Arbeitsräume nicht mehr Traubenzucker auskrystallisiren lässt; diesen Anforderungen entspricht ein sp. Gew. von 1.293 bei 60° oder 1.33 bei 15°.

In vielen Fällen genügt es, 3 Teile Honig mit 1 Teil Wasser zu erwärmen, zu filtriren und nötigenfalls etwas einzudampfen. Das Filtriren kann oftmals beschränkt oder umgangen werden, wenn Pfeifenerde in den erwärmten Honig eingerührt wird, die sich beim Erkalten unter Klärung der Flüssigkeit gut absetzt. Bei der grossen Verschiedenheit der Honigsorten führen oft andere Reinigungsmethoden besser zum Ziele, so z. B. werden durch eine wässerige Auflösung von ungefähr 1 Teil Gerbsäure aus 1000 Teilen Honig, der mit Wasser verdünnt ist, oft umfangreiche Flocken gefällt, nach deren Beseitigung der klar filtrirte Honig sich nicht weiter trübt. War der Zusatz von Gerbsäure durch Vorversuche richtig bemessen, so ist das fertige Präparat frei davon. Nicht zu billigen ist Zusatz von Eiweiss oder Leim, welche

die Haltbarkeit des Honigs beeinträchtigen; auch kann er durch längere Einwirkung von Wärme nur an Güte verlieren. Ganz unstatthaft ist die Anwendung von Kalk, welcher sich in Zuckerlösungen reichlich löst.

Der gereinigte Honig geht leichter in Gärung über, als der unveränderte, was zum Teil mit der Verdünnung zusammenhängt, zum Teil auch wohl mit der Verflüchtigung der Ameisensäure. Obwohl der rohe Honig nur ungefähr 1 Promille derselben enthalten mag, so scheint doch diese geringe Menge einen Schutz gegen die Gärung zu bilden.

Die *Prüfung* des gereinigten Honigs wird in der S. 269 angegebenen Weise ausgeführt, indem man der Verdünnung des Präparates Rechnung trägt.

Geschichte. Als Genussmittel, wie als Medicament hat der Honig von jeher in hohem Ansehen gestanden. In den Landschaften südlich vom Schwarzen Meere litten XENOPHON's Krieger durch den Genuss von giftigem Honig; DIOSCORIDES und PLINIUS berichteten gleichfalls von einer solchen Sorte aus Heraclea, dem heutigen Erekli, östlich von Trapezunt. 1879 wurde diese Thatsache in der Nähe von Trapezunt (Trebisonde) wieder bemerkt und den Blüten von Datura Stramonium zur Last gelegt, welche dort sehr fleissig von den Bienen besucht werden. 1881 war auch in den Vereinigten Staaten gelegentlich die Rede von schädlichem Honig.

Im Mittelalter war noch lange Mel atticum gebräuchlich.

§ 242. Milchzucker. Lactose. — Saccharum lactis.

Vorkommen. Die Milch der Säugetiere enthält 3 bis 7 pC Milchzucker. — Der westindische Baum *Achras Sapota* L., dessen als Obst sehr beliebte Frucht reich an Milchzucker sein soll, wäre das einzige Beispiel von dessen Vorkommen im Pflanzenreiche.

Darstellung. In grösserer Menge wird der Milchzucker in den schweizerischen Kantonen Bern und Luzern aus Molken dargestellt, indem diese zunächst in den einzelnen Senn-

hütten zur Syrupconsistenz eingedampft werden, worauf ein Teil des Zuckers auskrystallisirt und die Mutterlauge für sich weiter concentrirt wird. Die Rohware, Zuckersand genannt, ist von sehr wechselnder, oft ziemlich schlechter Beschaffenheit und wird durch einige wenige grössere Fabricanten verarbeitet. Diese lösen den Rohzucker im doppelten Gewichte siedenden Wassers auf und beseitigen die Unreinigkeiten durch Abschäumen und durch geringen Zusatz von Alaun. Die concentrirte Zuckerlösung wird in kupfernen Kesseln zur Krystallisation hingesetzt, welche selbst im Spätjahr nur langsam von statten geht. An hölzerne Wände setzt sich der Milchzucker so fest an, dass dergleichen Gefässe zur Krystallisation untauglich sind. Indem man in die Kessel Holzstäbe einhängt, erhält man grosse Krystall-Stalactiten sowohl als, an den Wandungen, dicke Krusten. Dieser käufliche Milchzucker ist weiss oder von nur sehr schwach gelblicher Farbe, so dass er ohne weiteres benutzt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus 3 Teilen siedenden Wassers und Behandlung mit Kohle wird er völlig gereinigt.

Die Gesamtmenge des jährlich auf den Markt gelangenden Milchzuckers dürfte kaum 30 000 kg betragen.

Zusammensetzung.

	12 C	144	95.0
	22 H	22	
	11 O	176	
	OH^2	18	5.0
$C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2$		360	100.0

Eigenschaften. Der Milchzucker bildet Krystalle des rhombischen Systems von 1.535 sp. Gew. bei 4°, deren Härte sich derjenigen des Kalkspats nähert; zwischen den Zähnen krachen dieselben. Bei 15° löst sich der Milchzucker in 7 Teilen, bei 100° im gleichen Gewichte Wasser zu schwach süss schmeckenden Flüssigkeiten, welche nicht die Syrupsconsistenz gleich concentrirter Lösungen des Rohrzuckers oder Traubenzuckers zeigen und die Polarisationsebene nach rechts drehen. Ihr Drehungsvermögen ist nahezu demjenigen gekochter Traubenzuckerlösungen gleich, jedoch sehr von der Temperatur ab-

hängig. Zu Reagentien verhalten sich die Milchzuckerlösungen wie die des Traubenzuckers; nur nimmt der Niederschlag, welchen die ersteren in ammoniakhaltigem Bleiessig erzeugen, beim Kochen nicht rote Farbe an. In absolutem Alcohol ist der Milchzucker gar nicht und auch in verdünntem Weingeist nur wenig löslich.

Aus alkalischem Kupfertartrat (FEHLING'scher Lösung, wird durch verdünnte Auflösungen von Milchzucker und Traubenzucker langsam in der Kälte, rasch beim Sieden, Kupferoxydul oder dessen Hydrat ausgeschieden. 10 Molecüle Traubenzucker (wasserfrei, $C^6H^{12}O^6$) reduciren 52.6 Mol. Kupferoxyd und 10 Mol. Milchzucker reduciren 74 Mol. Kupferoxyd.

Da man viel leichter reinen Milchzucker darstellen kann, als reinen Traubenzucker, so bedient man sich des ersteren, um die FEHLING'sche Lösung auf einen bestimmten Wirkungswert zu stellen. Man löst zu diesem Zwecke 6.928 g eisenfreien Kupfervitriol in 40 ccm Wasser, fügt 35 g Seignettesalz (§ 85), gelöst in 60 ccm Natronlauge von 1.16 sp. Gew. (15 pC NaOH), bei und verdünnt mit Wasser bis zum Volum von 200 ccm.

Bringt man 20 ccm dieser Auflösung, nochmals mit 80 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden und tropft eine Zuckerlösung von 1 pC Gehalt dazu, so findet man, dass die vollständige Reduction des Kupfertartrates durch 0.125 g Milchzucker erreicht wird.

Wenn man Traubenzucker in gleicher Weise behandelt, so ergibt sich, dass zur Reduction von 20 ccm der Kupferlösung 0.88 g des ersteren erforderlich sind. Setzt man also die reducirende Wirkung des Traubenzuckers ($C^6H^{12}O^6$) = 100, so ist diejenige des Milchzuckers ($C^{12}H^{22}O^{11} + OH^2$) = 70.4.

Das Hauptproduct, welches beim Kochen des Milchzuckers mit alkalischem Kupfertartrat entsteht, ist *Gallactinsäure*, die man aus ihrem unlöslichen Calciumsalze als gelben, in Wasser und Alcohol löslichen Syrup gewinnen kann.

Selbst bei langem Verweilen in der Temperatur des Wasser-

bades verändert sich der Milchzucker nicht. Bei 130°, rascher bei 140°, verliert er ohne zu schmelzen 5 pC Wasser; die zurückbleibende Verbindung $C^{12}H^{22}O^{11}$ krystallisirt aus Wasser wieder mit dem ursprünglichen Wassergehalte, wenn man allmähliche Verdunstung eintreten lässt. Dampft man die Auflösung rasch ein, so erhält man amorphen, wasserfreien Milchzucker, welcher unter gewöhnlichen Umständen nicht Wasser anzieht, wozu dagegen die auf 130° erhitzten Krystalle sehr geneigt sind. Bei 160° werden letztere bräunlich und gehen in *Lactocaramel*, $C^{12}H^{20}O^{10}$, über, welches nicht wieder in Milchzucker zurückverwandelt werden kann.

Streut man gepulverten Milchzucker auf concentrirte, kalte Schwefelsäure, so färbt er sich anfangs nicht, nach und nach aber tritt, selbst bei 0°, in offenem sowohl als in geschlossenem Gefässe Braunfärbung ein. Man kann sogar in der Kälte etwas grössere Mengen Milchzucker in die Säure eintragen, ohne dass sich das sogleich zu zähen Klumpen zusammenbackende Milchzuckerpulver färbt; aber nach wenigen Stunden wird das Gemenge schwarzbraun. Mit warmer Schwefelsäure färbt sich der Milchzucker rasch; er bildet damit keine Verbindung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, auch wohl unter dem Einflusse der Gärung, wird der Milchzucker unter Wasseraufnahme in *Galactose* (früher auch Lactose genannt) und Traubenzucker zerlegt. Die Galactose, $C^6H^{12}O^6$, bildet grosse, nach dem Trocknen bei 148° schmelzende Prismen, welche durch Hefe leicht in Gärung versetzt werden; sie sind von gleicher Zusammensetzung wie der Traubenzucker. Durch Salpetersäure wird die Galactose zu *Schleimsäure*, $C^4H^4(OH)^4(COOH)^2$, der Traubenzucker zu Zuckersäure oxydirt, welche mit der Schleimsäure isomer ist. Da sich letztere in kaltem Wasser nicht auflöst, wohl aber die Zuckersäure, so sind diese beiden Säuren leicht zu trennen. Man erwärmt am besten 3 g Milchzucker in kleinen Stücken mit 120 ccm Salpetersäure (1.15 sp. Gew.), bis ungefähr 15 ccm übrig bleiben, welche nach dem Erkalten, mit 20 ccm Wasser verdünnt, kleine Krystalle der Schleim-

säure liefern. Bei gleicher Behandlung des Rohrzuckers und des Traubenzuckers entsteht keine Schleimsäure. Werden Zuckersäure und Schleimsäure noch weiter mit Salpetersäure gekocht, so liefern sie Weinsäure und Oxalsäure.

Der Milchzucker gibt höchstens 40 pC Schleimsäure, die Galactose doppelt soviel. Die Schleimsäure kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden; bei 14° bedarf sie 300 Teile Wasser zur Lösung.

Wenn man gepulverten Milchzucker in das fünffache Gewicht Salpetersäure von 1.5 sp. Gew. allmählich einträgt und mit Eis gut kühlt, so fällt auf Zusatz von 2 Volumen concentrirter, abgekühlter Schwefelsäure eine weiche Masse heraus, welche sich nach anhaltendem Durchkneten mit dem Säuregemisch, zuletzt mit Wasser in ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver verwandeln lässt. Wäscht man dieses mit Weingeist aus, so behält man einen Rückstand, welcher an siedenden, starken Weingeist den in Tafeln krystallisirenden Ester, $C^{12}H^{17}(NO^2)^5O^{11}+5OH^2$, abgibt. Letzterer schmelzt bei 139.2° und explodirt bei 155°, heftiger noch durch den Schlag mit dem Hammer.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker entstehen unter anderem auch Mannit, Dulcit (II., S. 43, § 175) und Alcohole von der Formel $C^nH^{2n+1}.CH^2OH$.

Durch Brom wird aus Milchzucker *Lactonsäure*, $C^6H^{10}O^6$, gebildet.

Eine nur 10 pC enthaltende Lösung des Milchzuckers wird durch Spaltpilze (Schizomyceten) in alcoholische Gärung versetzt, indem derselbe zuvor in Galactose und Traubenzucker übergeht. Die gegorene Flüssigkeit besitzt einen eigentümlichen Geruch und Geschmack, wenn nicht reine Milchzuckerlösung, sondern Molke dazu genommen wird, wie es der Fall ist bei der gegorenen Stutenmilch, dem *Kumis*. Auflösungen, welche reicher an Milchzucker sind, liefern besonders bei der in Gegenwart von Proteïnstoffen vor sich gehenden Gärung Milchsäure (§ 208), auch wohl Mannit.

Prüfung. Der Milchzucker ist so wenig löslich in kaltem Wasser, dass man ihm durch Schütteln mit möglichst kleinen Mengen Wasser *Rohrzucker* und *Traubenzucker*, welche beigemischt wären, entziehen kann. Hohes specifisches Gewicht, der stark süsse Geschmack und die Syrupconsistenz der Auflösung würden auf Rohrzucker deuten. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand mit dem zehnfachen Gewichte verdünnten Weingeistes (0.894 sp. Gew.) zerrieben und geschüttelt, wodurch soviel Traubenzucker in Lösung gebracht wird, dass das Filtrat auf Zusatz eines gleichen Volums absoluten Alcohols einen Niederschlag liefert, der bei reinem Milchzucker nicht erhalten wird. Rohrzucker lässt sich in jenem Rückstande erkennen, indem man ihn, bei 100° getrocknet, in sehr feinem Pulver bei 15° auf Schwefelsäure von 1.040 sp. Gew. streut, welche bei Gegenwart von Rohrzucker nach einer Stunde eine entschiedene Schwärzung darbietet. In dieser Weise kann man auch direct Rohrzucker in Milchzucker auffinden, selbst wenn von ersterem nur 4 pC beigemischt sind. Zu diesem Zwecke rührt man einige Decigramme des zu prüfenden Milchzuckers mit 2 Grammen der concentrirten Schwefelsäure in einem Reagircylinder zusammen, welcher in kaltem Wasser steckt. Ein zweiter Cylinder wird in genau derselben Art mit reinem Milchzucker beschickt. Nach zwei Stunden ist der Milchzucker kaum gefärbt, die Säure hell braunrötlich, während die Milchzuckerklümpchen, welche auch nur 4 pC Rohrzucker enthalten hatten, so gut wie die Säure braunschwarz gefärbt sind. Nach weiteren zwei Stunden nimmt jedoch auch der reine Milchzucker die gleiche Farbe an. Traubenzucker verhält sich bei dieser Probe wie Rohrzucker.

Geschichte. Unter dem Namen Manna seu Nitrum seri lactis wurde der Milchzucker 1619 zuerst von Fabricio Bartoletti in Bologna und Mantua bemerkt, 1684 von Michael Ettmüller in Leipzig dargestellt und durch den Venetianer Luigi Testi 1698 in die Medicin eingeführt. Im Kanton Bern in der Schweiz wurde schon 1766 Milchzucker in grösserer Menge fabricirt, um dieselbe Zeit auch wohl im Kanton Luzern

(in Marbach). KUNKEL zeigte gegen Ende des XVII. Jahrhunderts, dass sich aus Molke Weingeist gewinnen lasse, und J. G. GMELIN in Petersburg machte 1732 auf den Kumis der Kalmüken aufmerksam; bei den mongolischen Völkern Ostasiens waren Getränke aus gegorener Stutenmilch, sogar daraus destillirter Branntwein, im XIII. Jahrhundert und ohne Zweifel schon weit früher im Gebrauche.

§ 243. Dextrin.

Bildung. Das Stärkemehl wird nicht nur durch mässige Einwirkung anorganischer und organischer Säuren in Zucker übergeführt, sondern auch durch Fermente verschiedener Art, namentlich auch durch die *Diastase.* Wenn zerriebenes Gerstenmalz mit 2 Teilen Wasser ausgezogen wird, so gehen Eiweiss und Diastase in Lösung; setzt man dieser ein gleiches Volum Weingeist zu, so fällt vorzüglich Eiweiss nieder und durch ferneren Zusatz von Weingeist zum Filtrate erhält man die Diastase als flockigen Niederschlag, der sich leicht in das Filtrum zieht, aber mit dem Papier an der Luft getrocknet, seine Wirksamkeit auf Stärke behält. Für sich getrocknet, bildet die Diastase ein weisses Pulver, das sich in Wasser löst und daraus durch Bleiessig nicht niedergeschlagen wird. Diastase ist kein reiner Körper; sie ist imstande, sehr grosse Mengen Amylum umzuwandeln, besonders bei etwa 70 °.

Durch keines der genannten Mittel wird die Stärke sofort und vollständig in Zucker übergeführt, sondern nur stufenweise. Das „lösliche Amylum" ist ein erstes Zwischenglied dieser Veränderungen, ein zweites stellt das Amylodextrin dar und als ein drittes ist das *Dextrin* aufzufassen.

Zur *Darstellung* desselben dient in den meisten Fällen Kartoffelstärke. Die Dextrinbildung kann in einfachster Form durch Erhitzung der Stärke auf 160 ° bis 200 ° erreicht werden, aber dieses Product ist gelblich und deshalb zu manchen technischen Zwecken untauglich.

Ein reineres Product liefert die Diastase, wenn man 5 Teile Gerstenmalz mit 400 Wasser auf 70 ° erwärmt und nach und

nach 100 Teile Stärke einträgt. Sobald diese verflüssigt ist, muss die gleichzeitig beginnende Zuckerbildung durch Aufkochen unterdrückt werden. Das Eintrocknen dieser Dextrinlösung, sofern sie nicht sogleich als solche verwendet wird, ist umständlich, so dass zur Fabrication transportfähigen trockenen Dextrins im grössten Masstabe Salpetersäure benutzt wird. Man durchfeuchtet 2000 Teile Stärke mit 600 Teilen Wasser, welches 5 Teile Salpetersäure von 1.sss sp. Gew. enthält, so dass daraus Tafeln oder Kuchen hergestellt werden können, die man an der Luft trocknet, dann einem allmählich auf 80° erwärmten Luftstrome aussetzt und endlich zerreibt. Das gesiebte Pulver wird zuletzt während 1 bis 2 Stunden auf 110° erhitzt.

Die procentische *Zusammensetzung* des Dextrins ist die des wasserfreien Stärkemehles. Das erstere ist jedoch, in angegebener Weise dargestellt, kein einheitlicher Körper; die Stärke liefert mehrere, noch nicht in befriedigender Weise getrennte Dextrine.

Eigenschaften. Das nach dem zweiten Verfahren dargestellte weisse Dextrin unterscheidet sich äusserlich nicht vom Stärkemehle. Mit gleichviel Wasser liefert es eine nicht oder kaum etwas gelblich gefärbte, geruchlose und ziemlich klare Lösung von eigenartigem, fadem oder sehr schwach süsslichem Geschmacke, welcher der durch Rösten erhaltenen Ware in höherem Grade zukommt.

Die Auflösungen des Dextrins sind von sehr schleimiger Beschaffenheit und nicht geringerem Klebevermögen als Gummischleim, daher zu den meisten Zwecken ebensogut verwendbar, wie dieser letztere. Im Gegensatze zu dem Gummi reagirt die Dextrinlösung nicht sauer, wird durch Bleiessig und alkalisches Kupfertartrat nicht gefällt, durch Borax, Eisenchlorid oder Wasserglas nicht verdickt und liefert durch Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Schüttelt man Dextrinlösung mit Jod, so nimmt sie eine gelbe bis rötliche Farbe an; das gelöste Jod geht bei Zusatz

von Stärke an diese über, daher sich Dextrin, welches noch Stärkemehl enthält, blau färbt. Eine kleine Menge Jod wird jedoch von der Dextrinlösung aufgenommen, ohne dass eine Färbung eintritt; man muss bei genauer Prüfung auf Stärke erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abwarten und diese durch gelegentliches Aufschütteln des Jodpulvers befördern.

Dextrinlösung lässt sich mit alkalischem Kupfertartrat ohne Veränderung mischen, aber nach längerem Stehen oder bei Erwärmung auf 80° wird Zucker gebildet und Kupferoxydul ausgeschieden. Durch verdünnte Säuren oder längere Einwirkung der Diastase wird das Dextrin in Traubenzucker übergeführt und dann erst gärungsfähig. Die wässerige, concentrirte Dextrinlösung verträgt weit reichlicheren Zusatz von Alcohol oder von Eisessig ohne gefällt zu werden, als die entsprechenden Auflösungen von Amylogen, Amylodextrin oder Gummi, obwohl das Dextrin in Alcohol und Eisessig unlöslich ist.

Dextrinlösungen werden durch Gerbsäure nicht gefällt, sofern sie frei von Stärke sind.

Prüfung. Auf anorganische Stoffe wird das Dextrin durch Einäscherung, zuletzt unter schwacher Befeuchtung mit Ammoniumnitrat geprüft; der Rückstand darf $^1/_2$ pC nicht übersteigen. Geringe Menge von Amylum, welche bei der Auflösung des Dextrins im doppelten Gewichte Wasser zurückbleiben, sind der pharmaceutischen Verwendung kaum hinderlich. Traubenzucker wird durch siedenden Weingeist ausgezogen und nach dem Verjagen desselben an dem Reductionsvermögen erkannt, welches der erstere bei kurzem Kochen mit Kupferacetat äussert. Zu diesem Zwecke dient eine Auflösung von neutralem Kupferacetat (§ 127) in 15 Teilen Wasser, welcher man 1 pC Essigsäure zusetzt. Aus dieser Lösung wird durch Dextrin (und Rohrzucker) kein Kupferoxydul abgeschieden.

Geschichte. VAUQUELIN waren schon 1811 die Veränderungen aufgefallen, welche das Stärkemehl beim Rösten er-

leidet; das Product wurde 1833 durch BIOT und PERSOZ als Dextrin von Gummi unterschieden.

§ 244. Arabisches Gummi. Arabin. — Gummi arabicum.

Das schönste Gummi tritt in reichlicher Menge aus der Rinde von Acacia-Arten des oberen Nilgebietes aus, vorzüglich in Kordofan aus *Acacia Senegal* WILLDENOW (Acacia *Verek* GUILLEMIN et PERROTTET), ohne dass man nötig hätte, die Bäume anzuschneiden. Arabien liefert kein Gummi, wohl aber Australien, das Capland, Senegambien; keine dieser Sorten stimmt aber völlig mit dem Kordofangummi, dem sogenannten arabischen Gummi oder *Arabin*, überein. Doch sind die Eigenschaften der guten Sorten des Senegalgummis, von der äusserlichen Verschiedenheit abgesehen, so übereinstimmend mit denen des arabischen (kordofanischen) Gummis, dass es als gleichwertig zu erachten ist.

Das Gummi bildet in den ausgesuchtesten Stücken formlose, weisse, rundliche, weniger oft wurmförmige Massen, deren Durchsichtigkeit nur durch die äusserst zahlreichen Risschen beeinträchtigt ist, welche vorzüglich die äusseren Teile der Stücke durchsetzen. Diese bedingen die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich das Gummi, besonders nach dem Trocknen in gelinder Wärme, in kantige Splitter zerbröckeln lässt. Geringere Sorten des Gummis bieten, abgesehen von fremden Beimengungen, bräunlich, gelblich oder rötlich gefärbte Stücke dar.

Zusammensetzung.

	Bei 15°:			Bei 100° getrocknet:		
12 C	144					
22 H	22	342	86.37	12 C	144	42.1
11 O	176			22 H	22	6.4
$3OH^2$	54	54	13.63	11 O	176	51.5
$C^{12}H^{22}O^{11}+3OH^2$		396	100.00	$C^{12}H^{22}O^{11}$	342	100.0

Eigenschaften. Das sp. Gew. des lufttrockenen Gummis ist = 1.487, das des rasch bei 100° getrockneten = 1.525;

der Unterschied lässt sich durch Chloroform veranschaulichen, indem lufttrockenes Gummi darauf schwimmt, entwässertes untersinkt. Bei 100° gibt das Gummi $3\,OH^2$ ab und nimmt dieses Wasser unter den gewöhnlichen Umständen sehr bald wieder aus der Luft auf. Rührt man es nach dem Trocknen bei 100° mit dem doppelten Gewichte Wasser zusammen, so tritt eine sehr merkliche Temperaturerhöhung ein. Lässt man das Gummi wochenlang im Wasserbade unter Abschluss oder bei Zutritt der Luft verweilen, so erweicht es anfangs, wird dann sehr bröckelig, bräunt sich und entwickelt einen sehr schwachen, empyreumatischen Geruch; bleibt es monatelang einer 98° durchaus nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, so wird es zuletzt schwarz, ohne jedoch weiter an Gewicht zu verlieren. Während einiger Stunden auf 150° erhitzt, gibt bei 90° bis 100° getrocknetes Gummi OH^2 ab, so dass seine Formel nunmehr $C^6H^{10}O^5$ oder ein Multiplum davon ist. Hierbei büsst das Gummi einigermassen seine Löslichkeit ein; es quillt in Wasser auf, geht aber nicht mehr ganz in Lösung. 5 Teile unverändertes Gummi lösen sich bei 15° sehr langsam, ohne erhebliche Quellung oder Temperaturänderung in 4 Teilen Wasser zu einem zähen Schleime, welcher blaue Lackmustinctur sehr entschieden rötet. Mit seinem doppelten Gewichte Wasser bildet bei 100° getrocknetes Gummi einen Schleim von 1.148 sp. Gew.; eine Auflösung in 3 Teilen Wasser lässt sich eben noch gut filtriren.

Die Gummilösungen drehen die Polarisationsebene nach links. Ausnahmen siehe II., S. 249 und 286.

Das Gummi ist nur in wässerigen Flüssigkeiten löslich, von Glycerin werden Gummistücke nicht aufgelöst, obwohl Gummischleim sich klar mit ersterem mischt und dieses Gemenge ohne Trübung eingedampft werden kann. In nicht völlig wasserfreiem Glycerin löst sich das Gummi mit äusserster Langsamkeit, erst nach Jahr und Tag. Weingeist, welcher 52 oder mehr Gewichtsprocente Alcohol enthält, nimmt kein Gummi auf, schwächerer Weingeist zeigt ein im Verhältnisse des Wassergehaltes zunehmendes Lösungsvermögen.

Wässerige Auflösungen der Metallsalze erzeugen mit Ausnahme des Bleiessigs keine Niederschläge im Gummischleim. Die blauen Kupferlösungen nehmen mit demselben vermischt grüne Farbe an; verdünnt man eine solche Lösung bis eben zur Farblosigkeit, so wird sie auf Zusatz von Kali wieder blau. In concentrirten Lösungen entsteht ein gallertartiger, blauer Niederschlag.

Mit Kupferoxydammoniak mischt sich concentrirte Gummilösung klar, letztere veranlasst aber die Ausscheidung mancher Substanzen aus ihren Lösungen, z. B. der Silicate und Borate des Natriums; auch die Auflösungen der Ferrisalze und des Albumins werden durch Gummischleim gefällt. Mit neutralem Bleiacetat in wässeriger Lösung mischt sich derselbe in allen Verhältnissen klar und zwar auch dann, wenn die saure Reaction des Schleimes vorher, z. B. durch Digestion mit Kreide, beseitigt wurde. Bleiessig hingegen erzeugt einen Niederschlag, $(C^{12}H^{21}O^{11})^2Pb$, welcher noch als deutliche Trübung, besonders beim Erwärmen erscheint, wenn auch nur 1 Teil Gummi in 10000 Teilen Wasser vorhanden ist. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser zeigt sich der Niederschlag keineswegs unlöslich; man kann ihn mit Schwefelwasserstoff nicht zerlegen, da das Schwefelblei mit brauner Farbe in der ausgeschiedenen Arabinsäure suspendirt bleibt und durch das Filtrum geht. Erst nach mehreren Jahren setzt sich allmählich das Schwefelblei ab; ebenso verhält sich auch die Kupferverbindung. Überhaupt vermag das Gummi in vielen Fällen die Bildung von Niederschlägen zu verzögern oder zu verhindern und schon vorhandene lange schwebend zu erhalten. Wenn man z. B. 3 Teile Zinksulfat in 900 Wasser und 100 Gummischleim (1 in 2 Wasser) auflöst und eine gleich bereitete Auflösung von 3 Teilen Bleizucker zusetzt, so entsteht bei -2^0 erst nach 6 Stunden, bei $+15^0$ nach 2 Stunden, auf dem Wasserbade allerdings sogleich ein Niederschlag von Bleisulfat.

Gummischleim wird selbst in der Wärme durch Ätzlauge nicht gebräunt. Der in alkalischem Kupfertartrat entstehende

blaue Niederschlag färbt sich sogar bei Siedehitze in der Flüssigkeit weder schwarz noch rot; durch reines Gummi wird kein Kupferoxydul abgeschieden. Doch scheint in geringen Gummisorten eine Spur Traubenzucker vorzukommen.

Auch auf Wismuttartrat und Jodquecksilber (vergl. § 239) wirkt Gummilösung nicht reducirend.

Jod wird von Gummischleim in geringer Menge aufgenommen, indem er sich bräunlich färbt.

Streut man dünne Gummisplitter auf concentrirte Schwefelsäure, so färben sich die Säure und das Gummi in kürzester Zeit schwarz; ebenso wirkt Ammoniak, welches man im geschlossenen Rohre mit Gummi im Wasserbade erwärmt. Dagegen kann concentrirte Schwefelsäure mit Gummischleim überschichtet werden, ohne dass dieser sich sogleich färbt. Nach einem Tage ist das Gemisch braun und nun ohne Trübung mit Weingeist mischbar.

Die ausgesuchtesten Stücke Gummi geben 2.7 bis 4 pC Asche, aus Carbonaten des Calciums, Magnesiums und Kaliums bestehend; Phosphate fehlen. In Gummilösung lässt sich die Gegenwart des Calciums durch Neutralisation mit Ammoniak und Zusatz von Ammoniumoxalat darthun; im Filtrate wird hierauf durch Ammoniumphospat Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt. Wird concentrirter Gummischleim mit Essigsäure oder Salzsäure gemischt und der Dialyse unterworfen, so gelingt es, das Calcium und Magnesium aus dem Schleime wegzunehmen. Der letztere, durch Alcohol gefällt, ausgewaschen, bis er keine Essigsäure oder Salzsäure mehr enthält, löst sich nach dem Abpressen des Alcohols in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit, welche nunmehr in Boraxlösung, Natriumsilicat, Eisenchlorid keine Niederschläge erzeugt. Wird diese saure Auflösung wieder durch Alcohol gefällt und der Niederschlag, den man als *Arabinsäure* bezeichnet, gepresst, so löst er sich in Wasser wieder auf; diese Lösung kann selbst mit Weingeist verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Trocknet man jedoch die Arabinsäure auch nur bei Mittelwärme oder bei 100° über Ätzkalk, so büsst sie ihre Löslichkeit ein; sie

quillt dann im Wasser nur noch auf. Doch gelingt es, aus einem längere Zeit auf 100° erwärmten Gummischleime Arabinsäure abzuscheiden, welche selbst nach dem Trocknen im Wasserbade noch löslich bleibt. 100 Teile derselben werden neutralisirt durch 3.89 Teile KOH. Anderseits verliert die aus vorher erhitztem Gummi dargestellte Arabinsäure schon während des Auswaschens mit Alcohol die Fähigkeit, sich wieder in Wasser aufzulösen *(Metagummisäure)*.

Bei 100° getrocknet, bildet die Arabinsäure eine farblose Masse von der Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11}$. Die unlösliche Form derselben löst sich in Wasser wieder auf, welches eine geringe Menge Kali, Natron, Baryt oder Kalk enthält. Die mit Hülfe des letzteren dargestellte Lösung verhält sich wie Gummischleim. Das natürliche Gummi ist daher der Hauptsache nach als ein saures Calciumsalz der Arabinsäure zu betrachten. Eine Verbindung, $(C^{12}H^{21}O^{11})^2Ca + 3(C^{12}H^{22}O^{11} + 5OH^2)$, welche 13.8 pC Wasser enthielte, würde beim Einäschern 4.75 pC Calciumcarbonat hinterlassen, reichlich soviel als das Gummi in der That gibt. Demnach könnte es scheinen, als sei die Auflöslichkeit der Arabinsäure durch den Gehalt des Gummis an Calcium, Kalium und Magnesium bedingt; es gibt aber auch Gummiarten, welche bei fast völliger Unlöslichkeit gleichwohl dieselbe Menge Asche liefern, wie das so leicht lösliche, arabische Gummi.

Gummi wird durch Kochen mit Salpetersäure von 1.25 sp. Gew. in Schleimsäure, Zuckersäure, Oxalsäure und Weinsäure übergeführt; das Maximum der Schleimsäure beträgt 17 pC des Gummis. Mit rauchender Salpetersäure liefert es esterartige, zum Teil in starkem Alcohol lösliche Verbindungen.

Wenn man das Gummi 1 bis 2 Tage lang mit dem achtfachen Gewichte Wasser kocht, welches 2 pC Schwefelsäure enthält, so bildet sich *Arabinose*, $CH^2(CHOH)^3CHO$. Man erhält diese in langen, zerbrechlichen Krystallen, wenn man die Flüssigkeit mit Baryumcarbonat sättigt, zum Syrup eindampft, diesen mit dem dreifachen Volum Weingeist (0.88 sp. Gew.)

verdünnt und ein hierbei niederfallendes Baryumsalz beseitigt. Das concentrirte Filtrat wird zuletzt über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Die Ausbeute an Arabinose ist gering; solche (seltenere) Gummisorten, deren Auflösung die Polarisationsebene nach rechts ablenken, liefern keine Arabinose.

Nach dem Trocknen im Wasserbade schmelzen die Krystalle der Arabinose bei 160°. Von der Galactose (§ 242, S. 275) unterscheidet sie sich ausserdem dadurch, dass sie nicht in Gärung versetzt werden kann. Auch liefert die Arabinose in Berührung mit Wasserstoff eine Säure, die Galactose dagegen Dulcit.

Dem hier beschriebenen Arabin mehr oder weniger ähnliche Substanzen sind im Pflanzenreiche weit verbreitet. Es gibt Gummiarten, welche sich nur durch ein entgegengesetztes Rotationsvermögen unterscheiden, andere dagegen quellen in Wasser nur auf; einzelne dieser letzteren können löslich gemacht werden durch Erhitzung auf 100° oder durch Erwärmung mit alkalischem Wasser.

Manche Gummiarten unterscheiden sich wesentlich dadurch vom Arabin, dass sie durch neutrales, essigsaures Blei schon stark gefällt werden; diesen als *Schleime* im engeren Sinne bezeichneten Substanzen kommt, nach dem Trocknen bei 100°, die Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ zu, so z. B. dem Schleime der Althaeawurzel, des Leinsamens, Quittensamens. Auch jene Schleimarten, welche in wenig Wasser nur aufquellen, ohne sich zu lösen, wie Traganthschleim, das sogenannte Bassoragummi, sind gleich zusammengesetzt.

In Gummiharzen, z. B. in der Myrrhe, Asa foetida, kommen beide Arten von Gummi vor, ein durch neutrales Bleiacetat fällbarer Schleim sowohl, als auch ein Gummi, das erst durch Bleiessig gefällt werden kann.

Gummischleim. — Mucilago gummi arabici.

Zum officinellen Gebrauche dient die Auflösung des Gummis in 2 Teilen Wasser. Dasselbe wird in lufttrockenen Stücken

verwendet, rasch mit wenig Wasser abgewaschen und vermittelst einer passenden Einrichtung unter die Oberfläche des Wassers eingesenkt. Dadurch erreicht man bei gewöhnlicher Temperatur die Auflösung besser als durch Rühren oder Erwärmen. Ein Sieb aus feinem Messingdraht gibt selbst bei Wasserbadtemperatur in einigen Tagen kein Metall an den Schleim ab.

Dieser Schleim besitzt ein sp. Gew. von 1.186 bis 1.140 und zeigt das S. 283 erwähnte Verhalten zu Reagentien; er ist dem Schimmeln auffallend wenig ausgesetzt, wenn er nicht weiter verdünnt wird. 10 g desselben erfordern zur Neutralisation durchschnittlich 11.5 ccm Zehntelnormalnatronlösung; im Wild'schen Polaristrobometer dreht eine 50 mm dicke Schicht dieses officinellen Schleimes 4.8° nach links. 5 Vol. des letzteren können nach und nach mit 1 Vol. Weingeist von 0.880 sp. Gew. gemengt werden, ohne sich zu trüben. In dieser Lösung entsteht nunmehr auf Zusatz von neutralem Bleiacetat ein reichlicher Niederschlag. — Als Klebemittel ist ein mit Alcohol versetzter Gummischleim sehr dienlich.

Die Prüfung des Gummischleimes kann sich besonders auf *Dextrin* beziehen. Da dieses durch Jod gewöhnlich rötlich oder violett gefärbt wird, so zeigt eine dextrinhaltige Gummilösung, von welcher man eine Probe mit Jod und eine andere mit einer Auflösung von 1 Jod und 3 Jodkalium in 500 Wasser schüttelt, derartige Färbungen, welche gleich behandelte reine Gummilösung nicht darbietet. Beim Erwärmen einer Dextrinlösung mit alkalischem Kupfertartrat (§ 242, S. 274) auf nur 80° wird Kupferoxydul ausgeschieden. Da bisweilen im Gummi Spuren reducirender Substanzen vorkommen, so muss diese Prüfung gleichzeitig mit einer Probe reinen Gummis ausgeführt werden. Man löst die zu prüfende Ware und die zuverlässig reine Probe in 4 Teilen Wasser und mischt jede Lösung für sich vermittelst eines Glasstabes genau mit ungefähr $^1/_8$ Volum alkalischem Kupfertartrat. Schon beim Stehen in der Kälte stellt sich der Unterschied bald sehr deutlich heraus, auch wenn nur wenige Procente Dextrin zugegen sind, noch mehr bei kurzem Verweilen im Wasserbade. Sollte hierbei auch das

Gummi auf die Kupferlösung wirken, so scheidet sich doch nicht schön rotes Kupferoxydul aus. Dass die Kupferlösung für sich im Wasserbade keine Veränderung erleidet, muss ebenfalls durch einen gleichzeitigen Versuch festgestellt werden.

Aus einer Mischung von Dextrin und Gummi kann man letzteres mit Hülfe von Bleiessig niederschlagen; setzt man dem Filtrate Ammoniak zu, so fällt auch das Dextrin nieder und kann aus dem gut ausgewaschenen Niederschlage mit sehr verdünnter Schwefelsäure wieder frei gemacht werden, wobei ein Überschuss der Säure zu vermeiden ist.

Quantitativ kann man das Gummi bestimmen, indem man es mit starkem Weingeist unter Zusatz einer sehr geringen Menge Essigsäure ausfällt.

Geschichte. Das Gummi wurde im höchsten Altertum, z. B. im XVII. Jahrhundert vor Chr., von den Ägyptern aus Nordostafrica geholt und in der Malerei verwendet; es hiess bei ihnen Kami, woraus die Griechen das Wort Kommi bildeten, welches den modernen Bezeichnungen zu Grunde liegt. Im frühen Mittelalter scheint es in der Pharmacie und Technik im ganzen wenig gebraucht worden zu sein. In der zweiten Hälfte des XV. Jahrhunderts begann das Senegalgummi nach Europa zu gelangen, wodurch wohl überhaupt der Anfang eines grösseren Verbrauchs des Gummis, besonders auch in der Technik, angedeutet wird.

§ 245. Stärkemehl. — Amylum.

Vorkommen und *Gewinnung.* Stärkemehl ist mit Ausnahme einzelner Abteilungen der niederen Kryptogamen durch das ganze Pflanzenreich verbreitet und tritt in Wurzelbildungen (Knollen, Wurzelstöcken und echten Wurzeln) von Phanerogamen, in den Früchten (Samen) der Getreidepflanzen und im Marke von Palmen so massenhaft auf, dass es leicht in genügender Reinheit aus den betreffenden Geweben herausgespült werden kann. Der feste Zellinhalt der Kartoffeln, des Reises und Weizens, des Markes der Sagopalmen, der Wurzel-

stöcke (Rhizome) von Maranta, der Knollen von Manihot utilissima POHL und vieler anderer Pflanzen, ferner mancher Samen besteht zum grössten Teile aus Stärkemehl. Die Darstellung desselben gelingt um so vollständiger, je mehr die einzelnen Zellen zerrissen werden. Die weichen, saftigen Knollen und Wurzeln werden fein zerrieben, das Getreide in Wasser eingeweicht und zerquetscht, wodurch man nach dem Absieben gleichförmige, breiige Massen erhält, aus welchen die Zellhäute durch Abschlämmen entfernt werden. Noch vollständigere Reinigung der Stärke, besonders auch von den Proteïnstoffen (Eiweiss, Kleber), erreicht man durch Herbeiführung der Gärung, von welcher das Stärkemehl bei richtiger Leitung des Processes nicht leidet. Es wird wiederholt mit Wasser angerührt, durch rasches Abziehen und Sieben von Sand und Erde getrennt, während leichtere und in Wasser lösliche Stoffe von dem bald zu Boden sinkenden Stärkemehle abgeschöpft werden.

Durch zweckmässige Aufeinanderfolge der einzelnen Teile dieser Behandlung gelingt es, das Stärkemehl sehr rein abzuscheiden. So lange es noch feucht ist, lässt es sich leicht in Brocken oder Stangen formen und hierauf bei einer 60° nicht erreichenden Wärme trocknen.

Zusammensetzung.			Bei 100° getrocknete Stärke:		
Lufttrocken:			6 C	72	44.44
$2\,C^6H^{10}O^5$	324	85.8	10 H	10	6.17
$3\,OH^2$	54	14.2	5 O	80	49.39
$(C^6H^{10}O^5)^2+3\,OH^2$	378	100.0	$C^6H^{10}H^5$	162	100.00

Die Structur der Stärke müsste höchst wahrscheinlich durch ein vielfaches von $(C^6H^{10}O^5)$ ausgedrückt werden, wenn es richtig wäre, sie als ein chemisches Individuum zu betrachten. Gegen diese Auffassung spricht aber schon von vornherein ihr Schichtenbau; wird dieser aufgehoben, so ist die Stärke verändert und nicht wieder herzustellen.

Eigenschaften. Die Stärke ist ein glänzend weisses Pulver, in reinster Form ohne Geruch und Geschmack, durchschnittlich

bei 15° von 1.504 sp. Gew., welches sich nach Beseitigung des Wassers auf 1.60 erhöht.

Bei 100° tritt das Wasser rasch aus; langsamer, wenn die Stärke bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verweilt. Dasselbe wird aber an der Luft sehr bald und zwar, beim Anfeuchten grösserer Mengen, unter fühlbarer Wärmeentwickelung, wieder aufgenommen; es gehört zum Wesen des Stärkemehles so gut, wie das Krystallwasser der in mathematisch bestimmten Formen auftretenden Körper zu diesen. Im Gegensatze zum Amylum enthält z. B. das sonst gleich zusammengesetzte Inulin keine gleich bleibende Menge Wasser.

Das Stärkemehl besteht aus Körnern, welche bald annähernd einer Kugel, bald der Eiform entsprechen, auch wohl Scheiben oder zum Teil durch ebene Flächen und gerade Kanten begrenzte Kugelausschnitte, nicht selten sogar völlig polyëdrische Körper darstellen. Letztere bilden häufig, in der Zelle zu mehreren fest aneinander gepresst, zusammengesetzte Körner. Seltener sind stabförmige oder Doppelkeulen zu vergleichende Körner,. welche in keiner käuflichen Stärkesorte vorkommen. In den verschiedenen Pflanzen erreichen die Körner sehr ungleiche Grösse bis zu etwa $^1/_5$ mm. Der grösste Durchmesser der Stärkekörner aus der Kartoffel bleibt durchschnittlich wenig unter $^1/_{10}$ mm. Form und Grösse der Stärkekörner sind für manche Pflanzen bezeichnend.

Durch das Microscop unter Wasser betrachtet zeigen die grösseren Stärkekörner Schichten, welche um einen Punct (Nabel, Centralhöhle, Kernspalte) geordnet sind, der selbst bei kugeligen Formen nicht das Centrum der Masse einzunehmen pflegt. Die Schichten beruhen auf verschiedener Dichtigkeit des Kornes in seinen einzelnen Regionen und gelangen wohl deshalb unter Wasser zur Anschauung, weil sie ungleiche Mengen des letzteren einlagern und dadurch verschiedene Lichtbrechung darbieten. Diese Unterschiede machen sich anderen Flüssigkeiten gegenüber nicht geltend; unter Öl oder Paraffin z. B. lässt sich die Schichtung der Stärkekörner nicht erkennen.

Die grösseren Stärkekörner bieten im polarisirten Lichte ein schwarzes Kreuz dar, dessen Arme sich im Mittelpuncte der Schichten kreuzen.

Im Schichtenbaue spricht sich eine der hauptsächlichsten Eigentümlichkeiten der Stärke aus; aus den Flüssigkeiten, welche Stärke aufzunehmen vermögen, kann sie nicht wieder in geschichteter Form abgeschieden werden, so dass es, strenge genommen, kein Lösungsmittel für diese Substanz gibt.

Bei 100° entwässertes Stärkemehl kann in kleinen Mengen ohne sichtbare Veränderung auf 160° bis 200° erhitzt werden, zeigt sich aber nachher grösstenteils in Dextrin verwandelt. In noch höherer Temperatur entwickelt es unter Aufblähung Kohlendioxyd, CH^4 (Sumpfgas), Essigsäure und andere Zersetzungsproducte und hinterlässt schliesslich bei vollständiger Verbrennung $^1/_4$ bis höchstens $^1/_2$ pC Asche; diese geringe Menge organischer Stoffe ist als unvermeidliche Einlagerung zu betrachten, da sich die Stärke im Pflanzensafte bildet, welcher auch anorganische Verbindungen enthält.

Durch Wasser von 60° bis 70° werden die Schichten des Stärkemehles gelockert, das Korn schwillt gewaltig auf und bei einer hinreichenden Menge Wasser erhält man einen gleichmässigen, trüben Schleim, den *Kleister*. Bei Stärkesorten, die aus grösseren Körnern bestehen, beginnt die Verkleisterung schon bei 60°, kleinere Körner verlangen eine Erwärmung bis zu 70°. Der Kleister ist selbst bei sehr grosser Verdünnung schwer filtrirbar, bei längerer Aufbewahrung bildet sich darin Milchsäure. Trocknet man den Kleister, so erhält man eine zähe, nicht mehr rein weisse, unlösliche Masse.

Bei äusserst starkem Drucke verliert das Amylum seine Structur und wird durchscheinend; mit Wasser befeuchtet gibt es unter diesen Umständen schon in der Kälte Kleister.

Schüttelt man die Stärke in der Kälte anhaltend mit ansehnlichen Mengen der gesättigten Auflösungen gewisser in Wasser sehr reichlich löslicher, völlig neutraler Körper, so tritt ebenfalls eine Verflüssigung der Stärke ein. Derartige Substanzen sind z. B. Jodkalium, Jodnatrium, Chlorcalcium,

essigsaures Natrium, salpetersaures Natrium, Chloralhydrat. Der durch dieselben erzeugte Stärkeschleim lässt sich nach allmählicher angemessener Verdünnung durch Absetzen vollständig klären und endlich filtriren; die Flüssigkeit dreht rechts. Die gelöste Substanz, *Amylogen*, kann durch Alcohol niedergeschlagen werden und löst sich nach dem Trocknen selbst in siedendem Wasser nicht wieder auf. Es gelingt nicht, die gesamte Menge der Stärke in Amylogen zu verwandeln, weil schon während dieser Behandlung Veränderungen der ersteren eintreten.

Das „Amylogen" lässt sich auch vermittelst Glycerin gewinnen. Bei der Temperatur des Wasserbades wirkt Glycerin von 1.28 sp. Gew. nicht auf Stärkemehl ein; zerreibt man aber 1 Teil des letzteren mit nahezu 20 Teilen Glycerin, so wird die Mischung bei 130° zu einem sehr zähen Kleister, welcher sich von 170° an zu verflüssigen beginnt. Wenn man die bis 190° erhitzte, klare Masse in viel Wasser giesst, so scheidet sich ein geringer Teil der Stärke wieder aus, während die Hauptmenge gelöst bleibt und aus dem Filtrate mit Alcohol gefällt und vollkommen ausgewaschen werden kann. Diese *„lösliche Stärke"* gibt allerdings mit kaltem Wasser eine klare Lösung, welche durch Jod ohne Trübung blau gefärbt und durch Kalkwasser oder Barytwasser gefällt wird, wenn man aber die Stärkelösung eintrocknen lässt, so bleiben glasartige, in Wasser nicht mehr lösliche Stücke zurück. Auch bei Anwendung von Glycerin erfolgt die Aufquellung und Lösung rascher bei den grosskörnigen Stärkesorten, z. B. sehr viel besser bei Kartoffelstärke, als bei derjenigen des Reises.

Wird die Stärke mit dem sechsfachen Gewichte verdünnter Schwefelsäure (15 pC SO^4H^2; 1.107 sp. Gew.) oder Salzsäure (12 pC; 1.058 sp. Gew.) geschüttelt, so tritt Lösung ein; der ungelöste Rückstand kann durch öfteres Abgiessen der Flüssigkeit und neuen Zusatz von Säure, allerdings erst nach sehr langer, bis auf zwei Jahre ausgedehnter Einwirkung auf 4 bis 5 pC herabgedrückt werden. Wird diese Behandlung auf kürzere Zeit, etwa auf drei Wochen beschränkt, die

Flüssigkeit abgegossen und der reichliche Absatz mit Wasser, zuletzt mit Alcohol gewaschen, so erhält man ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen von kaltem Wasser nicht gelöst wird. Durch siedendes Wasser lässt sich der grösste Teil desselben in Lösung bringen; diese Auflösung ist nach dem Erkalten klar und lässt die gelöste Substanz, das *Amylodextrin*, in microscopischen Scheibchen fallen, wenn die Flüssigkeit zum Gefrieren gebracht wird und wieder aufthaut. Auch kann das Amylodextrin durch Alcohol abgeschieden werden. In beiden Fällen erweist es sich unter dem Microscop bestimmt, doch nicht sehr deutlich krystalloïdisch.

Die durch Säuren von oben angegebener Concentration aus der Stärke weggeführte Substanz ist ebenfalls Amylodextrin, welches durch Alcohol gefällt werden kann, aber nach längerer Zeit verwandelt es sich in der Lösung in Dextrin und Zucker.

Das Amylodextrin löst sich kaum in kaltem Wasser auf, aber reichlich bei 60°; die Auflösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, nimmt beim Schütteln mit Jod violette bis rote Färbung an und wird im Gegensatze zum Stärkemehle durch Gerbsäure und Bleiessig nicht gefällt. Aus concentrirter Amylodextrinlösung, welche durch Jod rot oder violett gefärbt ist, fällt auf Zusatz von Säuren oder Salzen ein blauer Niederschlag heraus, während trockenes Amylodextrin sich mit Jod nicht färbt.

Rascher erhält man das Amylodextrin, wenn man z. B. 300 g Kartoffelstärke mit 3 Liter Wasser und 60 g Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) kocht, hierauf die Flüssigkeit mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Baryum aus dem Filtrate vorsichtig vermittelst Schwefelsäure entfernt. Dampft man die neutrale Lösung zur Syrupsconsistenz ein, so setzt sich nach einigen Tagen das Amylodextrin ab. Man löst es in Wasser von 60° auf, fügt wenig Alcohol bei, beseitigt den hierdurch entstandenen Niederschlag, dampft das Filtrat ein und lässt es gefrieren. Nach dem Aufthauen bleibt das in kaltem Wasser unlösliche krystalloïdische Amylodextrin zurück.

In ähnlicher Weise lässt sich diese Substanz vermutlich aus jedem Stärkemehle gewinnen, welches man (siehe oben, Seite 292) durch neutrale, reichlich wasserlösliche Körper in Lösung gebracht hat.

Das Amylodextrin ist gleich zusammengesetzt wie das Amylum, ebenso das Inulin, dessen Auflösung aber die Polarisationsebene nach links dreht und durch Jod nicht gefärbt wird. Sonst aber sind Amylodextrin und Inulin in vielen Beziehungen sehr ähnlich.

Man hat also die Substanz der Stärke zu unterscheiden: I. in ihrer organisirten Form als geschichtetes Korn, II. in krystalloïdischer, wasserlöslicher Form als Amylogen und Amylodextrin und III. in dem amorphen, selbst bei Siedehitze nicht mehr löslichen Zustande, welchen das Amylogen und der Kleister nach dem Trocknen darbieten. Löst man diese Masse in verdünnter Ätzlauge auf, so wird sie daraus durch Alcohol wieder gefällt. Nach dem Abwaschen mit Weingeist bleibt ein in heissem Wasser löslicher Rückstand („Granulose"), welcher sich mit Jod blau färbt.

Bei 100° getrocknetes Amylum wird in Berührung mit Jod oder mit weingeistiger Jodlösung braun, bringt man aber lufttrockenes oder mit Wasser befeuchtetes Stärkemehl mit Jod zusammen, so färbt es sich blau, auch die klare Auflösung des Amylogens oder des filtrirten Kleisters wird durch Jod blau. Eine solche blaue, klare Auflösung kann in geringer Menge über Schwefelsäure eingetrocknet werden, ohne sich zu entfärben. Dennoch spricht die grosse Mehrzahl der Thatsachen dafür, dass die allerdings bedeutende Anziehung, welche das Stärkemehl auf Jod ausübt, nicht eigentlich chemischer Natur sei. Es gelingt in keiner Weise, *Jodstärke* von bestimmter Zusammensetzung darzustellen, welche als chemische Verbindung betrachtet werden könnte. Das Jod dunstet leicht daraus ab, daher die Reaction am weitesten geht, wenn Amylum und Jod in der Kälte zusammentreffen; dieselbe tritt ein, wenn auch z. B. nur 1 Teil der beiden Körper in 100 000 Teilen Wasser vorhanden ist. Auch durch Alcohol

und andere Lösungsmittel wird das Jod aus der Jodstärke weggeführt. Ihre Farbe geht bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure und anderer löslicher Jodverbindungen mehr oder weniger in Rot oder Gelb über. Durch manche Substanzen wird jede Färbung verhindert, so z. B. durch Chinin und durch Gerbsäure; das Jod wirkt in diesen Fällen durch seine rein chemischen Eigenschaften.

Der bei vollständig durchgeführter Behandlung der Stärke mit Säuren von oben erwähnter Concentration bleibende Rückstand färbt sich mit Jod nur noch gelb. Ebenso wirkt der Speichel lösend auf die Stärkekörner und hinterlässt einen Rückstand, welchem das Jod gelbe Farbe erteilt. Man hat daraus geschlossen, dass das Stärkekorn aus zwei verschiedenen Substanzen aufgebaut sei, nämlich aus dem eigentlichen Amylumstoffe, „*Granulose*", und einem mit der *Cellulose* verwandten oder identischen Körper. Wahrscheinlicher aber sind die Eigenschaften des Rückstandes, den man in den eben erwähnten Versuchen erhält, eben Folge der Behandlung mit Säuren oder Speichel.

Die Stärke wird sowohl durch erwärmte, verdünnte Säuren, als auch durch Fermente und beim Erhitzen für sich in *Dextrin* und *Traubenzucker* gespalten; im ersteren Falle geht auch das Dextrin sehr bald in Traubenzucker über.

Verdünnte Säuren, am besten Salzsäure, verwandeln das Stärkemehl bei Siedetemperatur vollständig in rechtsdrehenden *Traubenzucker* (Dextrose). Die Umwandlung von 3 g bei 100° getrockneter Stärke erfolgt z. B. in 3 Stunden, wenn man 20 ccm Salzsäure von 1.125 sp. Gew. und 200 ccm Wasser anwendet und das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt. Nach der Gleichung: $(C^6H^{10}O^5)^2 + 3\,OH^2 = OH^2 + (C^6H^{12}O^6)^2$ sollten 100 Teile lufttrockenes Stärkemehl 95.24 Teile wasserfreien Traubenzucker liefern; man erhält aber nur 95.09.

Starke organische Säuren, z. B. Oxalsäure und Weinsäure, vermögen das Amylum, wie auch die verdünnten Mineralsäuren, doch weit langsamer, in Dextrin zu verwandeln und ähnlich wirken auch Kali und Natron, welche zunächst bedeutende Aufquellung herbeiführen.

Durch wässerigen Malzauszug (Diastase) wird die Stärke unter 60° in Dextrin und *Maltose* zerlegt:

$$10\,C^6H^{10}O^5 + 4\,OH^2 = 2\,C^6H^{10}O^5 + 4\,C^{12}H^{22}O^{11}$$
Maltose.

In höherer Temperatur entsteht mehr Dextrin. Aus dem Gemenge von Dextrin und Maltose, welches man durch Behandlung von Stärkekleister mit einem bei 40° dargestellten Malzauszuge erhält, wird die Maltose mit Weingeist ausgekocht, worin sie schwerer löslich ist, als der Traubenzucker. Aus ätherhaltigem Weingeiste von ungefähr 0.884 sp. Gew. krystallisirt die Maltose in feinen Nadeln. Ihre wässerige Lösung bewirkt in schwach angesäuertem Kupferacetat keine Reduction, während diese durch Traubenzucker herbeigeführt wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Stärkemehl ohne Färbung auf; es entsteht eine gepaarte Verbindung (Ester?) neben Dextrin und Zucker. In der Wärme tritt alsbald Verkohlung ein, ebenso wenn Stärke im zugeschmolzenen Rohre mit Ammoniak erhitzt wird. Von kalter concentrirter Salpetersäure wird die Stärke rasch aufgenommen; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt pulveriges *Xyloïdin*, $C^6H^9(NO^2)O^5$, nieder. Mit Essigsäureanhydrid verbindet sich die Stärke bei 140° zu $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$, einer unlöslichen, durch verdünnte Alkalien leicht zerlegbaren Masse.

Kocht man Stärke mit Salpetersäure, so entstehen hauptsächlich Kohlensäure, Oxalsäure und Zuckersäure (Seite 254 und 275), keine Weinsäure. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liefert die Stärke auch Oxalsäure, nebst Essigsäure und Aceton ($CH^3\,CO\,CH^3$).

Aus sehr verdünnten, klar filtrirten Auflösungen des Stärkemehles in Wasser fallen wenig characteristische Metallverbindungen nieder, wenn man Barytwasser, Kalkwasser oder Bleiessig zusetzt.

§ 246. Verschiedene Stärkesorten.

Bei aller Übereinstimmung der Eigenschaften des Stärkemehles von verschiedenster Herkunft zeigen sich doch auch

unverkennbare Unterschiede nicht nur in betreff der Gestalt der Körner. Dem aus Kartoffeln abgeschiedenen Amylum z. B. haftet ein besonderer Geruch an, welcher besonders beim Zusammenschütteln mit dem zehnfachen Gewichte Salzsäure (1.083 sp. Gew.) in der Wärme hervortritt. Bei dieser Behandlung wird es schon in gewöhnlicher Temperatur bald schleimig. Kartoffelstärke gibt mit 90 Teilen Wasser gekocht einen ziemlich steifen Kleister; ihre Körner sind sehr deutlich geschichtet und von leicht erkennbarer unregelmässiger, oft flachmuscheliger Gestalt, häufig $^1/_{10}$ mm Durchmesser erreichend.

In allen diesen Puncten weicht das Stärkemehl der Wurzelstöcke von *Maranta arundinacea* L. und *M. indica* TUSSAC (Familie der Cannaceen), die sogenannte *Arrowroot-Stärke* sehr ab. Die Körner der letzteren entfernen sich nicht sehr von der Kugelgestalt und erreichen höchstens $^1/_{20}$ mm. Mit 20 Teilen Wasser gekocht liefern sie einen erst nach dem Erkalten einigermassen steifen Kleister, aber mit 100 Teilen Wasser nur einen dünnen, durchsichtigen Schleim ohne erheblichen Geruch und Geschmack.

Mit Salzsäure von oben angegebener Verdünnung geschüttelt, entwickelt die Marantastärke keinen Geruch und wird erst nach längerem Zusammenschütteln oder Erhöhung der Temperatur auf 40° schleimig. Die Geruchlosigkeit und Dünnflüssigkeit des Marantakleisters macht diese Stärke zu medicinischer Verwendung, besonders zum innerlichen Gebrauche geeigneter, als manche andere Sorten.

Die Stärke der Getreidearten liefert einen ebenso steifen, aber geruchlosen Kleister, wie die Kartoffelstärke. Microscopisch lässt sich die Stärke des *Weizens*, wie auch die des Roggens und der Gerste daran erkennen, dass sie aus zweierlei Körnern besteht, welche sich ohne zahlreiche Zwischenstufen durch die Grösse unterscheiden. Die Mehrzahl der Körner misst bei linsenförmiger Gestalt ungefähr 40 bis 50 Micromillimeter (Tausendstel eines Millimeters) oder aber bei kugeliger Form nur $^1/_6$ bis $^1/_5$ soviel.

Die häufig im Handel vorkommende Stärke des *Reises* besteht aus 6 bis 7 Micromillimeter messenden, kantig vieleckigen Körnchen, welche, ziemlich fest aneinander haftend, grosse zusammengesetzte Körner darstellen. — Amylum der *Erbsen, Bohnen* und verwandter Hülsenfrüchte bildet eiförmige oder nierenförmige, 30 bis 80 Micromillimeter lange Körner mit deutlicher Schichtung und sehr auffallender, weiter Höhlung.

Geschichte. Wie PLINIUS und DIOSCORIDES berichten, erhielt das Stärkemehl den Namen Amylum mit Bezug auf den zu dessen Gewinnung entbehrlichen Mühlstein (ἀμύλος); es hiess damals auch wohl Katastaton (Absatz) und scheint zuerst auf Chios dargestellt worden zu sein. Die mittelalterliche Pharmacie beachtete es wenig, doch wurden regelmässig vier verschiedene Sorten gehalten, nämlich Stärke, *Faecula*, der Wurzeln oder Knollen von *Arum* maculatum L., *Bryonia* alba L., *Iris* florentina L. (bisweilen auch Iris Pseud-Acorus) und *Paeonia* officinalis L.

A VAN LEEUWENHOEK erkannte 1716 die Schichtung der Getreidestärke, KIRCHHOFF (1811) beobachtete zuerst die Umwandlung derselben in Zucker.

COLIN und GAULTIER DE CLAUBRY fanden im März 1814, dass das wenige Monate zuvor entdeckte Jod (vergl. § 3, I., S. 19) sich mit Stärkemehl zu einem blauen Körper vereinigt.

§ 247. Schiessbaumwolle. — Pyroxylinum.

Die pflanzlichen Zellwandungen bestehen in reinster Form aus Zellstoff, *Cellulose*, $C^{12}H^{20}O^{10}$, welche jedoch durch oft überwiegende Einlagerungen organischer und auch wohl mineralischer Stoffe, besonders aber durch Verdichtung sehr weit auseinandergehende Eigenschaften darbietet. Eine Form derselben, das sogenannte Lichenin, ist in siedendem Wasser löslich, färbt sich, in befeuchtetem Zustande mit Jod bestreut, blau wie das Amylum und löst sich in Kupferoxydammoniak (erhalten durch Schütteln von Ammoniak von 0.96 sp. Gew. mit Kupferspänen

unter Zusatz von sehr wenig Salmiak) reichlich auf. Diese Eigenschaften fehlen den stark verdickten Zellwänden, z. B. dem Holze, den Steinschalen mancher Samen, lassen sich ihnen aber durch Behandlung mit Reagentien erteilen. Eine der reinsten Formen der Cellulose stellen die Haare der Samenschale der *Gossypium*-Arten, die *Baumwolle*, dar. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak und nimmt mit Jod eine blaue Farbe zwar nicht sofort an, wohl aber, wenn sie zuerst mit concentrirter Phosphorsäure oder Schwefelsäure getränkt und augenblicklich ausgewaschen wird.

Mit Salpetersäure bildet die Baumwolle eine Reihe von Estern, die *Pyroxyline*, von der allgemeinen Formel $C^{12}H^{20-n}O^{10-n}(O.NO^2)^n$. In denselben ist nicht die Nitrogruppe NO^2 enthalten, sondern der Salpetersäurerest NO^3 (oder $O.NO^2$). Alkalien entziehen den Pyroxylinen Salpetersäure und diese wird auch in den ersteren schon in der Kälte durch concentrirte Schwefelsäure verdrängt, ohne dass NO^2 auftritt. Kocht man die Pyroxyline mit Eisenchlorür oder mit Eisenvitriol, gelöst in concentrirter Salzsäure, so entwickelt sich aller Stickstoff in Form von Stickoxyd, NO, und man erhält wieder Baumwolle.

Die Schiessbaumwolle, der Hauptsache nach aus dem Ester $C^{12}H^{14}O^4(O.NO^2)^6$ bestehend, ist nicht in Äther und Alcohol löslich. Durch diese Eigenschaft sind hingegen die an Stickstoff ärmeren Ester, die Collodium-Pyroxyline, ausgezeichnet. Die zur Darstellung des Collodiums tauglichen „*Colloxyline*“ sind Gemenge der Ester $C^{12}H^{15}O^5(O.NO^2)^5$, $C^{12}H^{16}O^6(O.NO^2)^4$, $C^{12}H^{17}O^7(O.NO^2)^3$ und $C^{12}H^{18}O^8(O.NO^2)^2$.

Die *Schiessbaumwolle* erhält man durch Eintauchen der zuvor bei 100° getrockneten, dann abgekühlten Baumwolle in ein Gemenge von 1 Volum Salpetersäure (sp. Gew. 1.5) und 3 Volum Schwefelsäure (1.845), welches auf 10° abgekühlt ist. Nach 24 Stunden wird die Baumwolle vollständig mit kaltem, schliesslich mit heissem Wasser gewaschen und bei 25° getrocknet; 100 Teile Rohmaterial geben bis 180 Teile Schiesswolle. Vollkommen rein

erhält man sie, wenn man ihr die anderen Ester vermittelst einer Mischung von Äther (3 Teile) und Alcohol (1 Teil) entzieht. Die Schiessbaumwolle erträgt eine Temperatur von 100° tagelang, explodirt aber bei 160°; langsam auf 250° erhitzt, verbrennt sie ruhig, explodirt aber heftig, wenn man sie rasch auf 150° erhitzt oder mit einem glühenden Körper berührt. 1000 g Schiessbaumwolle liefern beim Verpuffen 800 Liter Gas, welches in Volumprocenten durchschnittlich besteht aus: Kohlenoxyd 30, Wasser 23, Kohlendioxyd 20, Methan (Sumpfgas) 10, Stickoxyd 9, Stickstoff 8. Die Wirkung der Schiessbaumwolle ist ungefähr viermal bedeutender, als die des Schiesspulvers, aber weit geringer, als diejenige des Nitroglycerins, indem 1000 g des letzteren 6500 Liter Gas geben. Als Sprengmittel ist die Schiessbaumwolle durch das Nitroglycerin (II., Seite 113) verdrängt worden und hat ihrerseits, wegen verschiedener Unbequemlichkeiten in der Anwendung, nicht vermocht, sich in der Waffentechnik einzubürgern, ausgenommen zur Füllung der Torpedos. Zu diesem Zwecke wird sie in feuchtem Zustande zerkleinert, gepresst und gekörnt.

Ungefähr seit dem Jahre 1878 presst man in America Pyroxylin und Campher, innig gemengt zu einer bei 125° plastischen Masse, *Celluloïd*, zusammen, welche in hohem Grade zu Geräten aller Art tauglich ist. Die Entzündlichkeit des Celluloïds lässt sich durch verschiedene Zusätze, z. B. durch Wasserglas, sehr vermindern.

§ 248. Collodium.

Die Cellulosesalpeterester erhalten bei anderer als der Seite 299 angegebenen Darstellungsweise die Eigenschaft, sich in alcoholischem Äther zu *Collodium* aufzulösen. Eine solche Collodiumwolle entsteht, wenn man z. B. 55 Teile Baumwolle in gleicher Art bei 20° mit einem Gemenge von 400 Teilen Salpetersäure (1.380 sp. Gew.) und 1000 Teilen Schwefelsäure (1.830) behandelt. Mit 21 Teilen Äther und 7 Teilen Wein-

geist (0.830 sp. Gew.) übergossen, löst sich diese Collodiumwolle allmählich und fast ohne Rückstand zu einer neutralen, opalisirenden, schleimigen Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein sehr zähes, durchsichtiges, stark einschrumpfendes Häutchen hinterlässt. Durch längere Aufbewahrung wird die Collodiumwolle weniger löslich und die Zähigkeit der nach dem Eintrocknen des Collodiums zurückbleibenden Haut ist sehr abhängig von der Art der Auflösung. In Essigäther löst sich die Collodiumwolle reichlicher, als in Äther-Alcohol, aber diese Flüssigkeit gibt keine zu chirurgischen Zwecken brauchbare Haut. Verminderung oder Verdünnung des Alcohols beeinträchtigt ebenfalls die Festigkeit der Haut; in einem Gemenge von 22 Äther und nur 3 Weingeist (0.830 sp. Gew.) gelöste Collodiumwolle gibt eine weniger gute Haut. Da die erstere nicht unabänderlich die gleiche Zusammensetzung hat, so ist auch die Menge des Lösungsmittels nicht von vornherein genau bestimmbar; es kommt nur darauf an, eine Auflösung von jener Consistenz zu erhalten, welche für die chirurgische Handhabung wünschenswert ist. — 20 bis 30 Teile gutes Collodium hinterlassen beim Verdunsten 1 Teil Rückstand.

Das Collodium mischt sich mit ätherischen und alcoholischen Flüssigkeiten und fetten Ölen, so dass man ihm durch derartige Zusätze noch gewisse andere Eigenschaften zu besonderen Zwecken erteilen kann. Solche Präparate sind das blasenziehende Collodium und das mit Canadabalsam oder Ricinusöl versetzte Collodium elasticum. — Von höchster Reinheit muss das in der Photographie (früher in grosser Menge) zur Fixirung des Lichtbildes zur Anwendung kommende Collodium sein.

Durch Wasser wird der Salpetersäure-Celluloseester aus dem Collodium gefällt; der Niederschlag löst sich nach dem Abtropfen und leichten Trocknen wieder in den oben genannten Lösungsmitteln.

Geschichte. Das Xyloïdin, $C^{12}H^{19}O^{9}(O.NO^{2})$, aus Stärke ist 1833 von BRACONNOT entdeckt worden, PELOUZE bereitete 1838 aus Baumwolle und Papier die entsprechenden explosiven

Körper. SCHÖNBEIN versuchte seit Anfang des Jahres 1846 die Schiessbaumwolle technisch zu verwerten und die alsbald auch von BÖTTGER ermittelte Darstellungsweise, im Einverständnisse mit diesem, geheim zu halten. Sowohl J. OTTO, als W. KNOP jedoch erkannten noch im gleichen Jahre die Natur der Schiessbaumwolle und veröffentlichten ihre Darstellung. Ebenfalls 1846 bemerkten MÉNARD und FLORIS DOMONTE in Paris, dass die Schiessbaumwolle in alcoholhaltigem Äther aufgelöst werden kann, und RICHTER fand gleichzeitig, dass Methylessigester und Äthylessigester gleich wirken. Der Stud. med. MAYNARD und Dr. BIGELOW in Boston führten 1848 das Collodium unter diesem Namen in die ärztliche Praxis ein.

XXXIV. Glycoside.

§ 249. Jalapenharz. — Resina Jalapae.

Vorkommen. Hauptbestandteil des Milchsaftes der Jalapenwinde, *Ipomoea Purga* HAYNE, ist das *Convolvulin* oder Jalapenharz. Durch Ausziehen der Jalape mit Weingeist erhält man im besten Falle 18 pC desselben; es kommt auch bis zu 8 pC in den Samen ostindischer *Pharbitis*-Arten, z. B. *Ph. Nil* CHOISY, Familie der Convolvulaceen, vor.

Darstellung. Man weicht die Jalapen-Knollen in Wasser ein, wodurch braun gefärbte Stoffe, Zucker und Gummi, aber kein Convolvulin, weggeführt werden, zerschneidet und zerquetscht die Knollen, lässt das Wasser nach kurzer Zeit ablaufen und erwärmt den feuchten Brei mit doppelt soviel Weingeist (0.830 sp. Gew.), als Jalape genommen worden war. Nach dem Abgiessen und Auspressen wird das Ausziehen mit verdünntem Weingeiste (0.890 sp. Gew.) wiederholt, die ganze Flüssigkeit mit gleichviel Wasser versetzt und der Alcohol

abdestillirt; im Rückstande findet sich das Convolvulin als braune, schmierige Masse unter dem Wasser. Letzteres wird abgegossen und das Convolvulin mit frischem Wasser erwärmt, so lange dieses sich noch färbt. Endlich wird das Harz auf dem Wasserbade getrocknet, bis es sich in brüchige, nicht mehr zusammenfliessende Stangen formen lässt, welche, vollkommen ausgetrocknet, das dunkelbraune, officinelle Jalapenharz darstellen.

Eigenschaften. Dasselbe schmilzt bei 150°, wird aber schon unter 100° flüssig, solange es noch Wasser einschliesst. Es besitzt einen schwachen, eigentümlichen Geruch, widerlich kratzenden Geschmack und reagirt schwach sauer. Von den eigentlichen Harzen unterscheidet es sich schon durch seine Löslichkeit in 2 Teilen verdünnten Weingeistes von 0.890 sp. Gew. und durch fast völlige Unlöslichkeit in Nelkenöl, Terpenthinöl, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther. Dagegen ist das Convolvulin löslich in kalter Salpetersäure, Essigsäure und in Kali, Natron und Barytwasser, langsamer in Ammoniak. Die alkalischen Lösungen können mit Säure übersättigt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Durch wiederholte Fällung mit Wasser aus alcoholischer Lösung und Digestion der letzteren mit Tierkohle kann das Convolvulin vollkommen entfärbt werden. Im doppelten Gewichte Weingeist gelöst, lenkt es die Rotationsebene des polarisirten Lichtes nach links ab.

Zusammensetzung. Die allgemein angenommene Formel, $C^{31}H^{50}O^{16}$, bedarf noch weiterer Bestätigung.

Zersetzungen. Durch Auflösung in wässerigen ätzenden Alkalien wird das Convolvulin unter Wasseraufnahme in Convolvulinsäure übergeführt. Wenn man rohes Convolvulin mit starkem Ammoniak in einem Kolben mit aufgebundenem Korke digerirt, so erhält man convolvulinsaures Ammonium, welches beim Abdampfen mit öfters zu erneuernden Mengen Wasser schon ziemlich reine Convolvulinsäure hinterlässt. Diese wird in warmem Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt; auch kann man die Lösung mit frisch gefälltem Blei-

carbonate schütteln und aus dem Filtrate das Blei vermittelst Schwefelwasserstoff entfernen.

Die Convolvulinsäure bildet schliesslich eine amorphe, hygroscopische, in Weingeist und Wasser, nicht aber in Äther lösliche Masse. Ihre sauer reagirende, kratzend schmeckende, einigermassen nach Obst riechende wässerige Lösung gibt nur solange mit Bleizucker einen geringen Niederschlag, als die Convolvulinsäure noch nicht völlig rein ist; durch Bleiessig wird auch die reine Säure gefällt, bei 35° bis 40° mit Emulsin in wässeriger Lösung zusammengestellt, oder mit mässig verdünnten Mineralsäuren digerirt, zerfällt die Säure unter Wasseraufnahme in Zucker und *Convolvulinol*, welches aus Weingeist und aus siedendem Wasser in Krystallnadeln erhalten wird, die bei 39° schmelzen. Kocht man Convolvulinolsäure oder Convolvulinol mit Barytwasser, so krystallisirt beim Erkalten ein Baryumsalz heraus, welches sich aus siedendem, verdünntem Weingeiste umkrystallisiren lässt. Aus dem Salze ist die *Convolvulinolsäure* leicht frei zu machen und aus verdünntem Weingeiste umzukrystallisiren.

Auch Convolvulin selbst wird durch Mineralsäuren in Zucker und Convolvulinolsäure gespalten, am besten, indem man seine alcoholische Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt.

Durch Kaliumpermanganat, sowie auch durch starke Salpetersäure werden Convolvulin und seine Derivate zu Kohlendioxyd und Oxalsäure oxydirt; ausserdem tritt auch eine geringe Menge *Isobuttersäure* auf, ferner *Ipomsäure*, welche bei 104° schmilzt und isomer (oder identisch?) ist mit der (oben, § 222, II., S. 208) besprochenen *Sebacinsäure*.

Prüfung. Eine weingeistige Lösung von entfärbtem Convolvulin wird auch nach Verdünnung mit Wasser durch weingeistige Bleizuckerlösung nicht gefällt, wohl aber würde ein Niederschlag entstehen, wenn eigentliche Harze beigemengt wären. Das braune officinelle Jalapenharz kann mit Colophonium oder Guaiakharz verfälscht sein, welche sich auffinden lassen, indem man das Harz in warmer Ätzlauge löst und die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, wodurch Colophonium

sowohl als Guaiakharz niedergeschlagen werden, während reines Convolvulin unter diesen Umständen als Convolvulinsäure gelöst bleibt und höchstens eine Trübung veranlassen kann. Wird der Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff digerirt, so geht Colophonium in Lösung und Guaiakharz bleibt zurück. Tränkt man einen mit sehr verdünnter Kupfervitriollösung (1 in 2000 Wasser) befeuchteten und getrockneten Papierstreifen mit der weingeistigen Lösung des Guaiakharzes, so wird er schön blau, wenn man ihn mit verdünnter Kaliumsulfocyanatlösung betupft.

Werden 2 g des officinellen braunen Jalapenharzes in einem geschlossenen Kolben mit 10 g Ammoniak (0.960 sp. Gew.) digerirt, so erhält man eine klare, braune Lösung, welche beim Eindampfen, wie oben, Seite 303, erwähnt, nicht gelatinirt, sondern einen in 25 Teilen warmen Wassers wieder klar löslichen Rückstand gibt. Auf Zusatz von 2 g Essigsäure zu dieser Lösung scheiden sich bräunliche Flocken aus, welche nicht ins Gewicht fallen. Dampft man das Filtrat zur Trockne ein, so beträgt die zurückbleibende Convolvulinsäure nicht erheblich weniger als 2 g und löst sich in warmem Wasser zu einer bräunlichen Flüssigkeit von saurer Reaction und kratzendem Geschmacke.

§ 250. Verwandte Harze der Convolvulaceen.

Aus der Orizabawurzel, den sogenannten Jalapastengeln, von *Ipomoea orizabensis* LEDANOIS, wird ein dem Convolvulin sehr ähnlicher Körper, *Orizabin* oder *Jalapin* erhalten, der weniger wirksam ist. Er unterscheidet sich auch dadurch, dass er in Äther und Chloroform leicht löslich ist. Das Jalapenharz (Convolvulin) scheint bisweilen in den Jalapenknollen von einigen wenigen Procenten dieses Orizabins begleitet zu sein, wäre also erst dann zu verwerfen, wenn es an Äther mehr abgibt, z. B. 4 pC.

Das Orizabin oder Jalapin wird aus der Orizabawurzel in gleicher Art dargestellt, wie das officinelle Jalapenharz aus den

Knollen der Ipomoea Purga. Vollkommen gereinigt, bildet das Jalapin ebenfalls eine weisse, hygroscopische Masse von der Formel $C^{34}H^{56}O^{16}$; es ist höchst wahrscheinlich homolog mit dem Convolvulin. Das Orizabin zeigt in der That ein genau entsprechendes Verhalten und liefert unter den gleichen Umständen Derivate, welche sich durch einen Mehrgehalt von $(CH^2)^n$ zu unterscheiden scheinen.

Die Wurzel des im östlichen Mittelmeergebiete, besonders in Kleinasien, einheimischen *Convolvulus Scammonia* L. liefert bei gleicher Behandlung, wie die Jalapenknollen, ungefähr 5 pC Harz, welches wesentlich mit dem Jalapin übereinstimmt.

Von noch anderen Convolvulaceen sind ebenfalls drastisch wirkende Harze bekannt, welche vermutlich mit denjenigen der beiden hier genannten Ipomoea-Arten übereinstimmen oder mit ihnen homolog sind.

Geschichte. In den deutschen Apotheken ist das Jalapenharz, Magisterium Jalapae, seit der Mitte des XVII. Jahrhunderts dargestellt worden.

II. Teil.

Verbindungen des Kohlenstoffes.

Zweite Hälfte:

Benzol und seine Derivate

(Aromatische Substanzen).

XXXV. Gruppe des Benzols.

§ 251. Benzol.

Vorkommen. In der Natur kommen Benzol und seine methylirten Derivate, Toluol, $C^6H^5(CH^3)$, Xylol, $C^6H^4(CH^3)^2$, und Cumol, $C^6H^3(CH^3)^3$, in untergeordneter Menge im Erdöle (§ 172. II, S. 34) vor.

Bildung. Benzol entsteht sehr häufig bei der trockenen Destillation organischer Körper, aus denjenigen von saurer Natur besonders bei Gegenwart von fixen Alkalien. Künstlich lässt sich das Benzol durch Condensation von 3 Molekeln Acetylen bei Rotglühhitze erhalten: $3(HC=CH) = C^6H^6$
Acetylen. Benzol.

Darstellung. Reines Benzol erhält man durch Destillation des Calciumbenzoates oder der Benzoësäure mit dem dreifachen Gewichte Kalk: $(C^6H^5COO)^2Ca + Ca(OH)^2 = 2\,CO^3Ca + 2\,C^6H^6$.

Im grossen jedoch gewinnt man es aus dem bei der Destillation des Steinkohlenteeres zwischen 60° und 150° übergehenden Anteile, welcher hauptsächlich Benzol, Toluol und verwandte Kohlenwasserstoffe enthält. Dieses sogenannte leichte Steinkohlenteeröl wird wiederholt mit 5 pC concentrirter Schwefelsäure durchgeschüttelt, um flüchtige Basen, Naphthalin und noch andere Körper aufzunehmen, hierauf mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und wiederholt unter fractionirter Kühlung rectificirt. Endlich setzt man das Product der Kälte aus, um Krystalle von Benzol zu erhalten. Diese sind rein, wenn das Benzol z. B. aus reiner Benzoësäure dargestellt

wurde, aber das Benzol aus Steinkohlen enthält immer noch bis $^1/_2$ pC *Thiophen*, C^4H^4S, einer erst in einer Kältemischung aus Äther und festem Kohlendioxyd krystallisirbaren, bei 84° siedenden Flüssigkeit, von schwachem Geruche und 1.062 sp. Gew. bei 23°. Eine geringe Menge Thiophen bleibt daher selbst in dem als rein bezeichneten Benzol des Handels zurück. Der Steinkohlenteer liefert in der Regel kaum 1 pC Benzol.

Zusammensetzung des Benzols.			
	6 C	72	92.3
	6 H	6	7.7
	C^6H^6	78	100.0

Eigenschaften. Bei 0° erstarrt das Benzol zu rhombischen Pyramiden, welche bei 5° schmelzen. Das sp. Gew. des Benzols bei 15° ist = 0.884; es siedet bei 80°.5 und verbrennt leicht mit heller, stark russender Flamme. Mit den flüssigen Alcoholen, mit Äther und Estern, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen ist das Benzol mischbar, nicht mit Wasser. Es löst in der Wärme Schwefel, Phosphor, Jod in reichlicher Menge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzol beim Schütteln zu krystallisirbarer Benzolsulfonsäure auf: $C^6H^6 + SO^4H^2 = OH^2 + C^6H^5SO^2OH$

Benzolsulfonsäure.

Vollkommen reines Benzol wird durch die Schwefelsäure nicht gefärbt, nimmt aber bei Gegenwart von Thiophen braune Farbe an; fügt man ein Körnchen Isatin (gelbrote, durch Oxydation des Indigoblaues zu gewinnende Krystalle) bei, so geht das Gemisch in grün, dann in blau über, indem Indophenin entsteht. — Da das Thiophen 38 pC Schwefel enthält, so lässt es sich im Benzol nachweisen, indem man dieses z. B. langsam auf erhitztes Natrium tropfen lässt. Zieht man den kohligen Rückstand vorsichtig mit Wasser aus, so nimmt das Filtrat auf Zusatz von Nitroprussidnatrium violette Farbe an, welche die Gegenwart von Schwefelnatrium anzeigt (§ 166. II, S. 5).

Geschichte. Das Benzol wurde 1825 von FARADAY entdeckt, indem er Fett durch glühende Röhren leitete und die Destillationsproducte verdichtete; er nannte ihren Hauptbestandteil Doppelt-Kohlenwasserstoff. MITSCHERLICH erhielt

Benzol 1833 bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk und bezeichnete es als *Benzin*; LIEBIG schlug 1834 dafür den Namen *Benzol* vor. 1842 wurde das Benzol von LEIGH im Steinkohlenteer aufgefunden; MANSFIELD unternahm 1847 zuerst die Gewinnung von Benzol aus dem Teer, welche seit der Einführung der Anilinfarben von so grosser Wichtigkeit geworden ist.

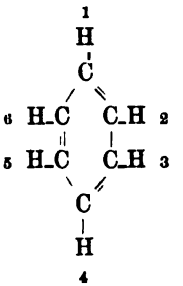
Nicht minder folgenreich erweisen sich die theoretischen Ansichten, welche seit 1865 von KEKULÉ in betreff der Constitution des Benzols entwickelt und von ihm und vielen anderen Chemikern auf sehr zahlreiche, dem Benzol zunächst verwandte Körper, die sogenannten *aromatischen Verbindungen*, ausgedehnt worden sind.

In betreff der Abstammung des Wortes Benzol vergl. die Geschichte der Benzoësäure § 259, S. 353.

Abkömmlinge (Derivate) des Benzols.

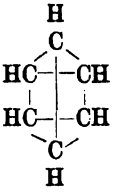
Nach den eben erwähnten theoretischen Ansichten wird das Benzol als Grundverbindung, Kern, der aromatischen Körper aufgefasst; mit jedem Atom Kohlenstoff ist in gleicher Weise ein Atom Wasserstoff verbunden, die Kohlenstoffatome jedoch haften abwechselnd mit ungleicher Affinität aneinander, nämlich mit einfacher oder mit doppelter Bindung.

Die zahlreichen Reactionen, denen die aromatischen Körper unterliegen, werden versinnlicht, wenn man für den Aufbau des Benzols folgendes Schema zu Grunde legt:



In der Benzolmolekel ist demnach das mit 2 bezeichnete Atom Kohlenstoff mit dem ersten Atom durch zwei Affinitäten verbunden, mit dem dritten Atome nur durch eine u. s. w. Die vierte Affinität jedes Kohlenstoffatomes ist durch ein Wasserstoffatom befriedigt.

Viele Reactionen der aromatischen Verbindungen lassen sich ebensogut erklären oder voraussehen, wenn man sich das Benzol in derart vorstellt, dass jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist:



Der Wasserstoff des Benzols kann sehr leicht ausgetauscht werden gegen einwertige Elemente oder einwertige Atomgruppen. Beschränkt sich diese Substitution auf ein Atom H, so lässt sich nicht nachweisen, welches der sechs Wasserstoffatome verdrängt worden ist. Wollte man auch annehmen, dass je nach den verschiedenen Darstellungsweisen, welche Monochlorbenzol, C^6H^5Cl, zu liefern imstande sind, in einem Falle das Wasserstoffatom bei 1 gegen Cl ausgewechselt worden sei, in einem anderen Falle das H-Atom bei 3 oder 5, so lassen sich doch keinerlei Unterschiede an dem Monochlorbenzole auffinden. Ebenso verhält sich die einwertige Gruppe Hydroxyl, OH; wird der Austausch eines H im Benzole gegen OH in dieser oder jener Weise vollzogen, so ist das Product doch niemals etwas anderes als Phenol, $C^6H^5.OH$. Ferner liefert die Gruppe COOH immer nur *Benzoësäure*, C^6H^5COOH.

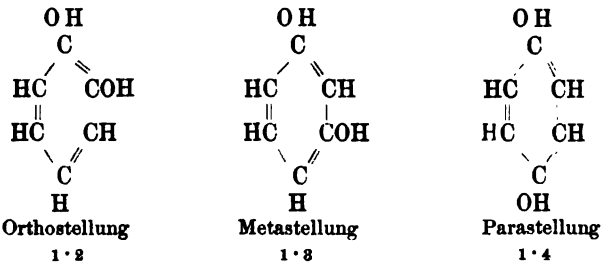
Anders aber ist es, wenn zwei Wasserstoffatome des Benzolkernes ausgewechselt werden. Geht man von jenem ersten Schema, Seite 311, aus und nimmt an, dass eines der beiden Atome dasjenige bei 1 sei, so kann die Substitution eines zweiten bei 2, 3 oder 4 erfolgen. Der Abstand des eintretenden Elementes oder der Atomgruppe von 1 ist dann,

je nach der Eintrittsstelle, ein verschiedener und die nächste Umgebung gestaltet sich ebenfalls abweichend. Erfolgt die Substitution bei 6, so bleiben diese Verhältnisse genau gleich, wie in 2, und ebenso entspricht die Lage von 5 derjenigen von 3. Den Fall von Substitution in 1 und in 2 bezeichnet man als *Orthostellung*, 1 und 3 als *Metastellung*, 1 und 4 als *Parastellung* der einwertigen Atome oder Atomgruppen, welche man sich als in den Benzolkern eingetreten vorstellt.

Ähnliche, nur verwickeltere Verhältnisse entstehen aus dem Eintritte von drei Atomen oder Atomgruppen.

Zu diesen theoretischen Vorstellungen ist Veranlassung gegeben worden durch sehr zahlreiche Thatsachen folgender Art. Findet beispielsweise Ersatz von zwei H durch zwei OH statt, so können drei verschiedene Verbindungen entstehen, nämlich Orthodihydroxybenzol, Metadihydroxybenzol und Paradihydroxybenzol:

(A). (B) (C)



Orthostellung 1·2 Metastellung 1·3 Parastellung 1·4

Die bildliche Darstellung des Baues des Benzolkernes und der eben angedeuteten Vorgänge in demselben ist ein Hülfsmittel zur Verdeutlichung; durch die Namen, welche jenen Stellungen beigelegt werden, sollen in unzweideutiger Weise Unterschiede hervorgehoben werden. Den obigen Skizzen entsprechend, gibt es nämlich drei wohlbekannte, procentisch gleich zusammengesetzte Körper, welche sich sehr bestimmt voneinander unterscheiden. Man bezeichnet als *Ortho*-Dioxybenzol (A) das *Pyrocatechin*, als *Meta*-Dioxybenzol (B) das *Resorcin* und als *Para*-Dioxybenzol (C) das *Hydrochinon*. Die Eigen-

schaften dieser drei isomeren Körper gehen thatsächlich sehr weit auseinander; alle drei stammen vom Benzole ab, indem 2(OH) statt 2H eintreten. Die Eigentümlichkeiten dieser Hydroxybenzole können also nur in der verschiedenen Stellung des OH ihren Grund haben. Das gleiche gilt auch von den Trihydroxybenzolen, *Pyrogallol* (Pyrogallussäure), *Phloroglucin* und *Oxyhydrochinon*, alle drei der Formel $C^6H^3(OH)^3$ entsprechend, welche ebenfalls verschiedene Eigenschaften besitzen.

Bezeichnet man die Stellung der Atome oder einwertigen Atomgruppen durch Zahlen, so erhalten z. B. die eben genannten Dioxy-Verbindungen die folgenden Bezeichnungen: Pyrocatechin 1.2, Resorcin 1.3, Hydrochinon 1.4.

Wird im Benzolkern 1 Atom H durch OH und ein anderes durch die Gruppe COOH ersetzt, so stellen die Producte, je nach dem „chemischen Orte", wo der Austausch stattgefunden, die drei nach der Formel $C^6H^4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$ zusammengesetzten, aber sehr voneinander abweichenden Säuren *Salicylsäure* (Orthostellung 1·2), *Oxybenzoësäure* (Metastellung 1·3) und *Paraoxybenzoësäure* (Parastellung 1·4) dar.

Ähnliches gilt von der Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, alle drei von der Formel $C^6H^4\begin{cases}COOH\\COOH.\end{cases}$

§ 252. Phenol. — Phenolum. Acidum carbolicum.

Vorkommen. Es scheint, dass Phenol in geringer Menge im Pflanzenreiche vorhanden ist. Den Zapfen und Nadeln von Pinus silvestris hat man vermittelst heissen Wassers Phenol entzogen. — Sehr geringe Mengen des letzteren kommen im Harne vor; auch das Castoreum enthält Spuren von Phenol.

Bildung. Es entsteht bei der trockenen Destillation mancher organischer Stoffe, namentlich solcher, welche der Classe der aromatischen Verbindungen angehören oder dergleichen enthalten.

Das Benzol kann durch verschiedene Reactionen in Phenol übergeführt werden, auch lässt sich umgekehrt das Phenol wieder in Benzol verwandeln, z. B. durch glühenden Zinkstaub. Nur sehr geringe Mengen Phenol können durch Behandlung des Benzols mit Oxydationsmitteln erhalten werden. Bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium entsteht Glycerinäther und Phenol (§ 193. II, S. 114).

Darstellung. Zur fabrikmässigen Gewinnung von Phenol dienen die zwischen 150° und 200° übergehenden Anteile der Öle, welche durch Rectification des Steinkohlenteeres erhalten werden. Indem man das so erhaltene Teeröl noch weiter rectificirt, gelingt es, das Phenol in hohem Grade zu concentriren; man lässt dem Öle auch Zeit, damit das Naphtalin herauskrystallisire.

Derartige, etwa zur Hälfte aus Phenol bestehende braune Öle finden schon Verwendung als *rohes Phenol, Acidum carbolicum crudum.* Mit starker Natronlauge (1.35 sp. Gew.) gut gemischt, liefert dasselbe eine Lösung oder einen Krystallbrei von Phenolnatrium, von welchem flüssige Kohlenwasserstoffe und andere Unreinigkeiten abgegossen werden. Hierauf wird das Phenolnatrium nötigenfalls mit Wasser verdünnt, einige Zeit der Luft ausgesetzt, wobei sich braune, harzartige Massen und Naphthalin abscheiden. Die klar abgezogene Auflösung des Phenolnatriums zersetzt man vermittelst Kohlensäure oder einer durch besondere Versuche bestimmten, eben hinreichenden Menge Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure. Das in Freiheit gesetzte Phenol erhebt sich als ölige Schicht an die Oberfläche und wird mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und wieder destillirt. Das bei 186° bis 195° übergehende Product erstarrt an kühler Stelle grösstenteils; die Flüssigkeit wird beseitigt, die Phenolkrystalle nach dem Abtropfen gepresst und noch weiterer Reinigung unterworfen, indem man sie nochmals dieselben Processe durchlaufen lässt und zuletzt ausschleudert. Nur durch so umständliches Verfahren gelingt die Trennung des Phenoles von dessen homologen Begleitern, z. B. von den Kresolen $C^6H^4(OH)CH^3$,

die dem Phenole ähnlich riechen und bei 185° bis 200° sieden.

Zusammensetzung.			
	6 C	72	76.6
	6 H	6	6.4
	O	16	17.0
	$C^6H^5(OH)$	94	100.0

Eigenschaften. Phenol krystallisirt, z. B. aus Petroleum (Siedepunct 55° bis 75°) in sehr langen, farblosen Nadeln, die bei 42° schmelzen und bei 183° sieden. Die Dämpfe lassen sich leicht entzünden und liefern, durch ein glühendes Rohr getrieben, Benzol, Naphthalin und andere Producte. Aus offener Schale verdampft das Phenol allmählich, rasch bei 100°. Etwas weniger rein schmelzt es in niedrigerer Temperatur, rötet sich und wird an der Luft feucht. Aber auch sehr reines Phenol nimmt allmählich eine rote Farbe an, wahrscheinlich infolge der Oxydation, welcher noch nicht ermittelte Substanzen rascher unterliegen, als das Phenol selbst, dem sie in sehr kleiner Menge beigemischt sein können.

Das Phenol besitzt einen eigentümlichen, bei grösserer Reinheit nicht unangenehmen Geruch und schmeckt, in 100 Teilen Wasser gelöst, süss, dann nicht eben sehr anhaltend brennend und kratzend. Äusserlich wirkt das Phenol ätzend, innerlich giftig.

Mit 14 Teilen Wasser von 15° gibt das Phenol eine klare, Lackmus schwach rötende Flüssigkeit; bei 87° ist dasselbe in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar.

91.8 Teile Phenol verbinden sich mit 8.7 Wasser zu Krystallen $(C^6H^5OH)^2 + OH^2$, welche schon bei 16° schmelzen und das Wasser von 100° ab zu verlieren beginnen. Beimengung dieses Hydrates oder des Kresols drückt den Schmelzpunct des Phenols herab, oder verhindert die Erstarrung bei gewöhnlicher Temperatur; 100 Teile Phenol, verdünnt mit 10 Teilen Wasser, bleiben bis 11° flüssig, 100 Teile des ersteren mit 20 Teilen Wasser erstarren erst bei ungefähr 2°.

Das Phenol wird leicht aufgenommen von Äther, Chloroform, 4 Teilen Schwefelkohlenstoff, von Weingeist und absolutem

Alcohole, Glycerin und caustischen Alkalien; schon das doppelte Gewicht Ammoniak von 0.960 sp. Gew. genügt in gelinder Wärme zur Auflösung eines Teiles Phenols. Gesättigte Lösungen der Carbonate und anderer Salze vermögen nur wenig Phenol aufzulösen; leichtflüchtiges Petroleum mischt sich damit nur in der Wärme reichlich, während flüssiges Paraffin in der Kälte mehr Phenol aufnimmt, als in der Wärme.

Reactionen. 20 Teile Phenol geben mit 10 Teilen starkem Weingeiste oder absolutem Alcohole und 1 Teil Eisenchloridlösung von 1.28 sp. Gew. eine grüne Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Wasser klar bleibt und eine schön violette, ziemlich beständige Farbe annimmt, sofern die Verdünnung nicht das Verhältnis von 2000 Wasser auf 1 Phenol überschreitet. Die gleiche violette Farbe wird durch Eisenchlorid in wässeriger Phenollösung hervorgerufen, nicht aber durch reducirtes Eisen, das man mit weingeistigem oder wässerigem Phenole schüttelt. Einer wässerigen, durch Eisenchlorid gefärbten Auflösung des Phenoles wird dieses durch Schütteln mit Äther entzogen.

Das Eisenchlorid wird durch das Phenol zu Ferrosalz reducirt; in der eben erwähnten violetten Auflösung entsteht daher auf Zusatz von Ferricyankalium ein blauer Niederschlag.

Behandelt man das Phenol mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid, wie bei Thymol (§ 257, S. 335) angegeben, so erhält man ein misfarbig grünes Gemisch.

In der gesättigten, wässerigen Lösung des Phenoles wird durch Bleiessig ein reichlicher Niederschlag hervorgerufen, nicht aber durch neutrales Bleiacetat oder andere Metallsalze. Concentrirte Eiweisslösung wird durch wässeriges Phenol getrübt und durch Zutröpfeln von Essigsäure entsteht eine reichliche Fällung; durch überschüssige Essigsäure wird das Eiweiss wieder aufgelöst.

Bromdämpfe, welche man nach und nach in wässerige Phenollösung fallen lässt, erzeugen ohne Färbung einen flockigen, weissen Niederschlag von *Tribromphenol:*

(I) $C^6H^5.OH + 6Br = 3BrH + C^6H^2Br^3.OH.$
94 480 243 331

Das letztere krystallisirt aus heissem Weingeiste in weissen Nadeln, welche bei 95° schmelzen, leicht sublimirt und ohne Zersetzung destillirt werden können.

Sehr viele andere Verbindungen, wie z. B. zahlreiche Benzolderivate, auch die Alkaloïde, die Aloïne, Leim, werden durch Brom ebenfalls gefällt, doch ist das Bromphenol so schwer löslich, dass es noch aus einer Flüssigkeit zierlich krystallisirt, welche in 57000 Teilen nur 1 Teil Phenol enthält. Dem Bromphenole kann das Brom durch Digestion mit Natriumamalgam und Wasser entzogen, und so das Phenol wiederhergestellt und in Lösung gebracht werden.

Ein grosser Überschuss von Brom veranlasst jedoch die Bildung eines *gelben* Niederschlages von *Tribromphenolbrom*, $C^6H^2Br^3.OBr$, welcher, aus siedendem Chloroform umkrystallisirt, gelbe, glänzende, bei 118° schmelzende Blättchen liefert. Wenn diese Verbindung mit Alcohol gekocht wird, so verliert sie 1 Atom Brom und geht in $C^6H^2Br.OH$ über; dieses ist auch der Fall, wenn das Tribromphenolbrom, in Benzol gelöst, mit Ammoniak oder Ätzlauge oder mit Zinn und Salzsäure erwärmt wird.

Wenn man 2 Teile Phenol mit 4 Teilen Natriumhydroxyd und 6 Teilen Wasser auf 55° erwärmt und nach und nach 3 Teile Chloroform dazu tropft, so färbt sich das Gemisch unter Erhitzung gelb, blau, violett und endlich rot. Nachdem die Reaction zuletzt durch halbstündiges Sieden zu Ende geführt ist, scheidet sich auf Zusatz von Säure *Salicylaldehyd* (§ 258, S. 338 und 345) als rote, ölige Schicht ab. Man beseitigt durch Destillation das Aldehyd und unverändertes Phenol, filtrirt die wässerige Flüssigkeit und entzieht ihr nach der Abkühlung vermittelst Äther das leicht aus siedendem Wasser in Nadeln krystallisirende Paraoxybenzaldehyd, $C^6H^4(OH)CHO$.

Wenn man Phenollösungen mit ein wenig *Ammoniak* versetzt und *Bromdampf* dazutreten lässt, so entsteht eine blaue Verbindung, welche weder von Chloroform, noch von Äther

aufgenommen wird, sondern in der wässerigen Schicht gelöst bleibt; das Chloroform färbt sich dabei rötlich. Weingeist gibt mit der blauen Verbindung eine grüne Lösung, welche nach dem Eintrocknen einen roten Rückstand hinterlässt, der durch Ammoniak wieder blau wird. Auf Zusatz von Säuren wird die blaue Verbindung rot und löst sich dann in Äther; wird nochmals Ammoniak zugesetzt, so tritt wieder die blaue Färbung auf, geht aber vom Äther in die wässerige Schicht über. Diese Reactionen eignen sich zum Nachweise kleinster Mengen Phenol; wenn auch nur die Wandungen eines Reagirrohres mit ammoniakhaltigem Phenole befeuchtet werden, so tritt auf Zusatz von Bromdampf Blaufärbung ein.

Ebenso kann auch die rote Färbung benutzt werden, welche eine wässerige Phenollösung beim Erwärmen mit einer Auflösung von Quecksilberoxydulnitrat annimmt. — Gibt man zu einem Cubikcentimeter Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) einen Tropfen Salpetersäure (1.2 sp. Gew.) und lässt einen Tropfen einer selbst sehr verdünnten, wässerigen Auflösung des Phenoles auf die Säure fliessen, so bildet sich eine violette oder rote Zone. Allerdings gibt es auch noch andere Substanzen, welche sich unter diesen Umständen ähnlich verhalten, wie das Phenol, z. B. Brucin, Morphin.

Dem Urine und anderen Flüssigkeiten kann man das Phenol durch Schütteln mit Äther entziehen und es vermittelst der erwähnten Reactionen nachweisen. Wenn man den Äther in einem Becherglase verdunsten lässt, in welchem ein Streifen Fichtenholz steht, so nimmt dieser, sofern er mit der Phenollösung getränkt wurde, im Sonnenscheine schön blaue Farbe an, nachdem man den Streifen mit Salzsäure befeuchtet hat, in welcher ein Körnchen Kaliumchlorat gelöst war. Eine möglicherweise gleichzeitig entstehende Grünfärbung des Holzes wird durch den Zusatz einer Spur Kaliumchlorat gebleicht, nicht aber die Blaufärbung.

Salpetersäure verwandelt das Phenol, je nach ihrer Concentration und der Dauer der Einwirkung, in Nitrophenol,

$C^6H^4(NO^2).OH$, Dinitrophenol, $C^6H^3(NO^2)^2OH$, oder Trinitrophenol (*Picrinsäure*), $C^6H^2(NO^2)^3OH$.

Das Phenol wird bei 17° mit Leichtigkeit und ohne Erhitzung von mässig concentrirter Schwefelsäure (1.82 sp. Gew.) aufgenommen; erst bei Anwendung stärkerer Säure tritt hierbei Erwärmung ein. Von 60 bis 70° an bildet sich einbasische, krystallisirbare Phenolsulfonsäure:

$$C^6H^5.OH + SO^4H^2 = OH^2 + C^6H^4(OH)SO^2.OH.$$

Je nach der Temperatur bei der Einwirkung der Schwefelsäure und der Dauer derselben tritt der Rest $SO^2.OH$ an verschiedener Stelle ein und liefert Orthophenolsulfonsäure oder Paraphenolsulfonsäure (vergl. § 115). Die dritte isomere Verbindung, Metaphenolsulfonsäure, entsteht hierbei nicht, sondern bei der Erhitzung von metadisulfonbenzolsaurem Kalium, $C^6H^4(SO^2.O)^2K^2$, mit Ätzkali. Rauchende Schwefelsäure liefert zweibasische Phenoldisulfonsäure, $C^6H^2(OH)2SO^2OH$.

Wenn man Phenol und Phtalsäure-Anhydrid, $C^6H^4(CO)^2O$, mit wasserentziehenden Substanzen erhitzt, so bildet sich *Phenolphtaleïn*, $C^6H^4\begin{matrix}CO.C^6H^4.OH\\ \diagdown CO.C^6H^4.OH\end{matrix}$. Man giesst zu einer heiss bereiteten, auf 115° abgekühlten Auflösung von 5 Teilen des Anhydrides in 4 Teile Schwefelsäure (1.845 sp. Gew.), 10 Teile geschmolzenes Phenol, erhält die Mischung einen Tag lang auf 120° und wäscht den nach der Abkühlung erstarrenden Rückstand mit Wasser von unverbundenem Anhydride und Phenole frei, worauf man denselben in sehr verdünnter, warmer Natronlauge auflöst. Durch Zusatz von Säuren wird das Phenolphtaleïn ausgefällt, in Alcohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Wasser niedergeschlagen. In Alkalien löst sich das Phenolphtaleïn zu roten oder rötlich violetten Flüssigkeiten, welche durch Säuren, auch durch CO^2 entfärbt werden, daher sich dasselbe als Indicator in der volumetrischen Analyse eingebürgert hat (II. § 197; S. 127).

§ 253.

Prüfung. Die Reinheit des Phenols ergibt sich aus der Ermittelung seiner oben angeführten Eigenschaften; namentlich muss dasselbe auch vermittelst der geeigneten Reagenspapiere auf die Abwesenheit von Alkalien und Säuren geprüft werden.

Die *quantitative Bestimmung* des Phenols wird ausgeführt, indem man es in Form des (Seite 318 erwähnten) Tribromphenols abscheidet. Sättigt man alkalische Hydroxyde in wässeriger Lösung mit Chlor, Brom oder Jod, so entstehen immer in folgendem Verhältnisse Sauerstoffsalz und Haloïd, z. B. (α) $6\,KOH + 6\,Br = 3\,OH^2 + Br\,O^3K + 5\,KBr$.

Bromat. Bromid.

Durch Zusatz von Säure wird aus diesem Salzgemenge die ganze Menge des Halogens in Freiheit gesetzt, z. B.

(β) $Br\,O^3K + 5\,KBr + 6\,HCl = 3\,OH^2 + 6\,KCl + 6\,Br$.

Wenn man also eine gewogene Menge des Salzgemenges mit Schwefelsäure oder Salzsäure zu Phenol oder einer phenolhaltigen Auflösung bringt, so wird die dem Brom entsprechende Menge $C^6H^2Br^3.OH$ gebildet;; der Verbrauch an Brom gibt das Mass für die Menge des vorhandenen Phenols.

Bei der Ausführung einer auf diese Reactionen gegründeten volumetrischen Analyse muss berücksichtigt werden, dass man das Brom und die Kalilauge (oder ebensogut Natronlauge) nicht als rein voraussetzen darf, aber die Verunreinigungen sind ohne Einfluss auf die Bildung des Tribromphenols. Nur muss zuvor vermittelst einer Phenollösung von bekanntem Gehalte festgestellt werden, wieviel Tribromphenol man bei Anwendung des eben vorliegenden Salzgemenges erhält. Alsdann hat man nur nötig, die den Moleculargewichten ($KBr = 119$; $5.119 = 595$ und $Br\,O^3K = 167$) seiner Bestandteile entsprechende Menge des Salzgemisches ($595 + 167 = 762$) in einem zweckdienlichen Verhältnisse in Wasser aufzulösen, um das Phenol titriren zu können. Man würde also z. B. 7.62 g des Gemenges von Bromid und Bromat zu 2 Liter auflösen, wenn man diese beiden Salze rein vor sich hätte. Zu 100 ccm

dieser Lösung (B) lässt man nach Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure (1.840 sp. Gew.) soviel der Phenollösung fliessen, als erforderlich ist, um alles in Freiheit gesetzte Brom als Tribromphenol zu binden. Man erkennt dieses zunächst daran, dass die Farbe des Broms verschwindet, aber schärfer vermittelst eines mit Jodzink und Stärkekleister getränkten Papierstreifens. Solange noch Brom in der vom Tribromphenol abfiltrirten Flüssigkeit vorhanden ist, ruft sie auf jenem Reagenspapiere einen blauen Fleck von Jodstärke hervor. Es versteht sich, dass man diese Reaction auch dazu benutzen kann, um den Wirkungswert des nach Gleichung α und β (Seite 321) dargestellten Salzgemenges zu ermitteln, indem man der Auflösung (B) Jodkalium zusetzt und das sich abscheidende Jod mit Hülfe von Natriumthiosulfat nach § 71 misst. Auch ist es am besten, wenn man der zu untersuchenden Phenollösung in geschlossenem Kolben einen angemessenen Überschuss der Auflösung (B) samt der entsprechenden Menge Schwefelsäure zugibt, eine Viertelstunde zuwartet, damit die Zersetzung vollständig eintrete, und hierauf misst, wieviel freies Brom übrig geblieben sei. Bringt man dieses in Abzug von der Gesamtmenge des Broms, welches in dem zur Verwendung gekommenen Volum der Salzlösung (B) enthalten war, so findet man, wieviel Brom von dem Phenole in Anspruch genommen worden ist, und berechnet hieraus das letztere. Aus der Gleichung Seite 318 ersieht man, dass 1 Teil Brom 0.6895 Teile Tribromphenol gibt und 1 Teil des letzteren 0.2886 Phenol erzeugt.

Schliesslich empfiehlt es sich, das Tribromphenol in der Kälte aus Weingeist umzukrystallisiren, um sich zu überzeugen, dass man nicht die Seite 318 erwähnte gelbe Verbindung, $C^6H^2Br^3.OBr$, vor sich hat. Diese bildet sich bei Überschuss von Brom, wie folgt:

(II) $$C^6H^5OH + 8\,Br = 4\,HBr + C^6H^2Br^3OBr.$$

Während die Gleichung I, Seite 318, nur 6 Br beansprucht, würde unter Umständen nach der Gleichung (II) bei der volumetrischen Bestimmung ein unrichtiges Resultat erhalten werden

müssen. Dieser Fehler wird aufgehoben durch die Wirkung des Jodkaliums auf das Tribromphenolbrom:

$$C^6H^2Br^3OBr + 2KJ = KBr + C^6H^2Br^3OK + 2J.$$

Das infolge dieser Reaction ausgeschiedene Jod wird durch Thiosulfat zurückgemessen und gleicht den oben durch (II) ausgedrückten Mehrverbrauch von 2 Atomen Br aus.

Zur volumetrischen Bestimmung des Phenols lässt sich auch Permanganatlösung (§ 103) benutzen, mit welcher man die Phenollösung vermischt. Setzt man dieser Flüssigkeit eine gewogene Menge Oxalsäure zu, erwärmt und lässt Permanganatlösung von bekanntem Gehalte dazu fliessen, bis diese nicht länger entfärbt wird, so erhält man alle zur Berechnung des Gehaltes an Phenol erforderlichen Zahlen. Das letztere wird durch den Sauerstoff des Permanganates in Kohlendioxyd zerlegt: $C^6H^5.OH + 14O = 3OH^2 + 6CO^2$. Die Oxalsäure hingegen wird schon durch 1 Atom Sauerstoff oxydirt: $C^2H^2O^4 + O = OH^2 + 2CO^2$. 14 Mol. Oxalsäure beanspruchen also soviel Sauerstoff, d. h. Permanganat, wie 1 Mol Phenol.

Wie leicht ersichtlich, leiden die hier besprochenen Methoden zur Bestimmung des Phenols an dem Übelstande, dass die dem ersteren beigemengten anderen Derivate des Benzols sich dem Brom und dem Kaliumpermanganat gegenüber ähnlich verhalten, wie das Phenol selbst.

Verhalten der Phenole im allgemeinen.

Das Phenol ist ein Repräsentant einer Anzahl sehr eigentümlicher Verbindungen, welche als *Phenole* bezeichnet werden. Sie entstehen aus aromatischen Verbindungen durch Eintritt von OH an Stelle von Wasserstoff im Benzolkerne: Benzol, C^6H^6, gibt Phenol, $C^6H^5.OH$. Vom Äthan, C^2H^6, stammt in ähnlicher Weise der Äthylalcohol, $C^2H^5(OH)$, ab. Man hat daher das Phenol als *Phenylalcohol* bezeichnet, auch wohl darauf aufmerksam gemacht, dass es sich mit Schwefelsäure verbindet. Während aber das Product hier eine recht beständige Sulfonsäure ist, erhält man durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alcohole Alkylsulfate (vergl. bei Äther § 185).

Von solchen Alcoholen unterscheidet sich das Phenol ferner dadurch, dass es bei der Oxydation weder ein Aldehyd C^6H^4O, noch eine Säure $C^6H^4O^2$ liefert und ebensowenig mit Chlorwasserstoff reagirt. Wird Phenol mit Chromsäure oxydirt, so entsteht unter anderem auch Chinon, $C^6H^4O^2$, ein nicht saurer Körper von ganz anderer Art als die Oxydationsproducte der Alcohole.

Mit mehr Recht lässt sich das Phenol als Säure auffassen, insofern, als es mit stark alkalischen Basen sehr leicht unter Ersatz des H des Hydroxyls durch Metall Verbindungen liefert, welche zum Teil krystallisiren. Doch werden diese Verbindungen durch Kohlensäure zersetzt; in Ammoniak gelöstes Phenol vermag jenes bei gelindester Erwärmung nicht mehr zu binden. Das Phenol ist unfähig, die Kohlensäure auszutreiben; endlich fehlt ihm die Gruppe COOH, welche für die organischen Säuren so höchst bezeichnend ist (Seite 116). Die Namen *Carbolsäure* oder *Phenylsäure* sind daher für das Phenol nicht zutreffend.

Die Auflösungen der Phenole geben mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung blaue oder rote bis grüne Färbungen, nicht aber ihre Derivate. Doch verhält sich in dieser Hinsicht die Salicylsäure noch wie ein Phenol, während das Thymol (§ 257) durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, sondern erst seine Sulfonsäuren und ihre Salze.

Geschichte. Das Phenol wurde 1834 zuerst von RUNGE in Oranienburg aus Steinkohlenteer dargestellt und deshalb als Carbolsäure bezeichnet. LAURENT erhielt es 1840 reiner, stellte seine Zusammensetzung fest, lehrte es genau kennen und nannte es Phenylhydrat oder Phensäure, acide phénique (nach φαίνομαι, ich leuchte, mit Bezug auf den Teer der Leuchtgasfabrication, aus welchem das Phenol erhalten wird); GERHARDT führte den Namen Phenol ein. Es wurde zuerst in einiger Menge von SELL in Offenbach dargestellt, besonders aber seit 1859 in grossartigem Masstabe von CRACE-CALVERT in Manchester, nachdem die ausgezeichneten fäulniswidrigen Eigenschaften des Phenols die allgemeinste Aufmerksamkeit

auf sich zu ziehen begannen. Diese waren am Steinkohlenteer und dem rohen Phenol zuerst 1859 durch LE BOEUF in Bayonne, dann durch LEMAIRE in Paris bemerkt und verwertet worden; aber die hohe Bedeutung des Phenols in reinem Zustande wurde seit 1863 durch den Chirurgen LISTER in Edinburg erkannt und sicherte alsbald dem Phenole eine der ersten Stellen im Arzneischatze, wie in der Technik. Der letzten Zeit war es vorbehalten, die chirurgische Verwendung des Phenols durch noch andere Desinfectionsmittel, z. B. durch das Jodoform und Naphtalin, mehr auf bestimmte Fälle zu beschränken.

§ 254. Kreosot.

Darstellung. Das Kreosot ist ein Gemenge phenolartiger Körper, welche in den Rectificationsproducten des Buchenholzteeres (vergl. bei Holzessig § 198) vorhanden sind. Indem man dieselben mit Ätznatron durchschüttelt, beseitigt man die in letzterem unlöslichen, nicht phenolartigen Substanzen, welche als ölige Schicht aufschwimmen. Aus der unteren, wässerigen Schicht werden die Phenole durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, abdestillirt, mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und zwischen 195° und 235° wiederholt rectificirt. Die Darstellung des Kreosots ist auf wenige Fabriken beschränkt.

Zusammensetzung. *Guaiacol* oder Pyrocatechinmethyläther, $C^6H^4OCH^3.OH$, bei 200° siedend, sowie auch *Kreosol*, $C^6H^3OCH^3.CH^3.OH$, Siedepunct 219°, sind in wechselnden Mengen Hauptbestandteile des zu medicinischen Zwecken geeigneten Kreosotes. Ausserdem pflegen in einzelnen Kreosotsorten auch *Kresole* (oder Hydroxytoluole), $C^6H^4OH.CH^3$, vorzukommen; die Siedepuncte der drei isomeren Verbindungen dieser Formel liegen ebenfalls nahe bei 200°.

Eigenschaften. An der Luft färbt sich das anfangs farblose Kreosot bräunlich gelb; es besitzt einen höchst eigentümlichen Geruch, schmeckt brennend und ätzend, und ist ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Sp. Gew. = 1.08 bis 1.08. Das

Kreosot ist dicklich und bleibt selbst bei —27° noch flüssig; es ist mischbar mit Äther, absolutem Alcohol, Benzin, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Weingeist, aber nur wenig löslich in Wasser.

Mit 120 bis 150 Teilen heissen Wassers gibt das Kreosot eine klare Lösung, die sich beim Erkalten trübt und allmählich nach Ausscheidung von Kreosottropfen klärt. Eine solche, durch ruhiges Stehen oder Filtration bereitete, noch ziemlich brennend schmeckende Lösung ist die *Aqua Kreosoti*. Nimmt man nur 100 Teile Wasser, so erhält man ein trübes, sich langsam klärendes Kreosotwasser.

Frisch bereitete klare, wässerige Kreosotlösung nimmt mit einem Tropfen verdünnter, wässeriger Eisenchloridlösung im ersten Augenblicke eine blaue Farbe an, aber nach wenigen Secunden tritt eine reichliche, graue Trübung ein, welche bald in braun übergeht. Wendet man eine ätherische Eisenchloridlösung an, so bleibt die Blaufärbung aus und die Trübung ist rein weiss; Gegenwart von Weingeist begünstigt das Auftreten grüner Färbungen. Eine Lösung von weniger als 1 Teil Kreosot in 1000 Wasser reagirt nicht mehr auf Eisenchlorid.

20 Teile Kreosot, mit 1 Teil Eisenchloridlösung (1.28 sp. Gew.) geschüttelt, färben sich dunkler und nehmen auf Zusatz von 10 Teilen Weingeist eine gelbgrüne Farbe an, welche allmählich in braun übergeht; verdünnt man mit 200 Wasser, so scheidet sich Kreosot in Tropfen aus und die übrige Flüssigkeit ist nicht gefärbt.

Mit 1 Teil wässerigem Natron und Kali von ungefähr 1.16 sp. Gew. gibt 1 Teil Kreosot ohne Färbung eine auch bei Verdünnung mit Wasser klar bleibende Lösung. Gleiche Volumina Collodium und Kreosot bilden ebenfalls eine klare, nicht gallertartige Mischung; dagegen löst sich das Kreosot so gut wie gar nicht in 3 Vol. Glycerin (1.23 sp. Gew.), welches zuvor mit $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser verdünnt worden ist. Das in der Kälte trübe Gemisch von Kreosot mit einem gleichen Volum flüssigen Paraffins von 0.8596 sp. Gew. klärt sich schon in der Hand; wenn sich die Flüssigkeiten in der

Kälte aufs neue trennen, so zeigt die aufschwimmende Paraffinschicht eine Abnahme von ungefähr $^1/_5$ Volum.

In Berührung mit Bromdampf wird das Kreosot rot und verdickt sich, in Kreosotwasser entsteht eine Trübung. Versetzt man das Kreosotwasser mit Ammoniak und lässt Bromdampf dazu treten, so verhält es sich ähnlich, wie (Seite 319) das Phenol, doch wird die Mischung mehr grün. Schüttelt man Kreosot mit Ammoniak (0.930 sp. Gew.), so wird die Flüssigkeit nach einigen Stunden ebenfalls grün.

Mit dem Phenole teilt das Kreosot die Eigenschaft, Fäulnis und Gärung zu hindern; die Giftigkeit des Kreosots ist weit geringer.

Prüfung. Das Kreosot kann mit Phenol verwechselt und verfälscht werden, mit dem es manche Ähnlichkeit hat. In reinem Zustande sind beide sehr leicht zu unterscheiden, nicht aber, wenn sie gemischt vorliegen. Von Interesse wäre es, in dem weit teureren und in vielen Fällen anders wirkenden Kreosote eine Beimischung von Phenol ausfindig machen zu können, aber manche Eigenschaften des letzteren werden durch die Gegenwart des Kreosots verdeckt. Phenol in 100 Wasser gibt z. B. mit Eisenchlorid eine tagelang unverändert blaue Mischung; schüttelt man aber wässerige Phenollösung mit Kreosot, so verschwindet die alsdann durch Eisenchlorid hervorzurufende blaue Farbe nunmehr ebenso rasch, als wenn Kreosot allein genommen worden wäre. Es gibt kein sicheres Mittel, um kleine Mengen Phenol in einfacher Weise im Kreosote aufzufinden; erst bei starkem Zusatze von ersterem treten seine Eigenschaften hinlänglich in den Vordergrund.

Die Prüfung muss darauf ausgehen, zu zeigen, dass das Kreosot nicht von weniger als 120 Teilen kalten Wassers gelöst werde, dass es nicht unter 200° siede und beim Schütteln mit 100 Teilen Wasser diesem Geruch und Geschmack des Kreosots mitteile.

Geschichte. Das Kreosot wurde 1832 durch REICHENBACH zu Blansko in Mähren aus dem Buchenholzteere abgeschieden; er setzte voraus, dass es beim Räuchern des Fleisches

hauptsächlich mitwirke und benannte es demgemäss nach κρέας, Fleisch (Genitiv κρέως) und σώζειν, bewahren, retten. Das Kreosot wurde dann mit dem Phenole verwechselt, bis HLASIWETZ 1858 die Verschiedenheit nachwies.

§ 255. Resorcin.

Bildung. Die Harze der persischen Peucedaneen, welche unter den Namen Galbanum, Asa foetida und Ammoniacum bekannt sind, ferner das Harz der australischen *Xanthorrhoea*-Arten, welches als Acaroïdharz in den Handel kommt, liefern Resorcin, wenn man die durch Weingeist gereinigten Harze mit Kaliumhydroxyd schmelzt. In dieser Art kann man Resorcin aus zahlreichen Derivaten des Benzols erhalten, auch aus dem Umbelliferon, einem Producte der trockenen Destillation des Galbanumharzes. Dieser letzteren unterworfen, gibt auch das Brasilin, der krystallisirbare Farbstoff der *Caesalpinia echinata*, Resorcin.

Darstellung. Fabrikmässig stellt man das Resorcin durch Verschmelzen des benzoldisulfonsauren Natriums mit Natriumhydroxyd dar. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, worauf man dem Glaubersalze Zeit zum Auskrystallisiren gewährt und die Mutterlauge mit Äther ausschüttelt, welcher das Resorcin nach der Verdampfung schon so rein zurücklässt, wie es manchen technischen Zwecken genügt. Die fernere Reinigung erfolgt, indem man das Resorcin aus Benzol oder Wasser umkrystallisirt, oder auch, indem man es der Sublimation unterwirft.

Die zur Darstellung des Resorcins erforderliche Benzoldisulfonsäure erhält man durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure, wobei zwei isomere Disulfonsäuren, $C^6H^4(SO^2.OH)^2$, entstehen, deren Trennung jedoch überflüssig ist, weil beide von schmelzendem Natriumhydroxyde in gleicher Weise angegriffen werden.

Zusammensetzung.	6 C	72	65.45
	6 H	6	5.45
	2 O	32	29.10
	$C^6H^4(OH)^2$	110	100.00

Das Resorcin ist, wie Seite 313 erwähnt, das Metadioxybenzol.

Eigenschaften. Die farblosen, rhombischen Prismen oder Nadeln des Resorcins schmelzen bei 118°, sind sublimirbar und lassen sich bei 276°.5 destilliren; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leicht. Bei längerem Verweilen an der Luft wird das Resorcin bräunlich.

10 Teile desselben geben mit 11.5 Teilen Wasser von 0°, oder mit 6.8 Teilen Wasser von 12°.5 Lösungen von süsslichem, nachträglich kratzendem Geschmacke.

Diese Lösungen werden durch Ferrosulfat und durch neutrales Bleiacetat nicht verändert (Unterschied von Pyrogallol), durch Bleiessig aber gefällt. Löst man ein Körnchen Resorcin in Chlorwasser auf, so färbt sich dieses einen Augenblick lila; tröpfelt man sogleich Ammoniak dazu, so wird die Flüssigkeit schön rot. Durch Brom werden aus concentrirter Resorcinlösung Nadeln von $C^6HBr^3(OH)^2$ ausgeschieden. — Eisenchlorid ruft in der wässerigen Resorcinlösung eine dunkelviolette Färbung hervor; diese erscheint noch weit schöner, wenn man das Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid so behandelt, wie bei Thymol (§ 257, S. 334) angegeben.

Erwärmt man vorsichtig über der Flamme 5 Centigramm Resorcin mit 1 Decigramm *Weinsäure* und 10 Tropfen Schwefelsäure von 1.840 sp. Gew., so erhält man eine dunkelcarminrote Flüssigkeit. Der gleiche Versuch, mit *Oxalsäure* ausgeführt, gibt eine blaue Mischung, welche in rot übergeht, wenn man sie mit 10 ccm Wasser und 20 ccm Weingeist von 0.830 sp. Gew. verdünnt. Sättigt man die Flüssigkeit nunmehr mit Ammoniak, so erscheint sie im durchfallenden Lichte carminrot, im zurückgeworfenen Lichte grünlich gelb. Wird der

letztere Versuch unter Anwendung von *Citronsäure* wiederholt, so erhält man eine rote, im zurückgeworfenen Lichte blaugrün fluorescirende Flüssigkeit. — *Fluoresceïn* ist eine in alkalischer Lösung gelbgrün schillernde Verbindung, welche aus Resorcin durch Zusammenschmelzen mit Phtalsäure-Anhydrid, $C^6H^4(CO)^2O$, entsteht (vergl. Seite 320).

Wenn man 1 Teil Resorcin mit 5 Teilen Kaliumhydrocarbonat (CO^3HK) und 10 Teilen Wasser einige Stunden in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt und zuletzt rasch aufkocht, so bildet sich das Kaliumsalz der *Resorcylsäure*, $C^6H^3(OH)^2COOH$. Die Auflösung desselben wird mit Salzsäure schwach übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Abdunstung neben unverändertem Resorcin die Resorcylsäure zurückbleibt. Letztere wird mit einer wässerigen Auflösung von Natriumhydrocarbonat (CO^3HNa) aufgenommen, mit Salzsäure abgeschieden und mit Äther ausgezogen. Bei ungefähr 200° schmelzend, verwandelt sich die Säure durch Abgabe von CO^2 wieder in Resorcin.

Geschichte. Orseille und Lackmus sind Flechten, welchen sich Farbstoffe oder doch Verbindungen entziehen lassen, die, an sich farblos, sehr leicht in Farbstoffe übergeführt werden können. Zu jenen Verbindungen gehört das 1829 durch ROBIQUET aus Variolaria dealbata (heute Pertusaria) dargestellte *Orcin*, so benannt mit Bezug auf die Orseilleflechten. Spätere Forschungen lehrten (1881), dass diesem in grossen farblosen Krystallen auftretenden Körper die Formel $C^6H^3.CH^3(OH)^2$ zukommt (Stellung 1 · 3 · 5).

HLASIWETZ und BARTH schmolzen 1864 das Harz des Galbanums mit dem dreifachen Gewichte Ätzkali, sättigten die in Wasser gelöste Schmelze mit Schwefelsäure und schüttelten die Flüssigkeit mit Äther aus. Als dieser letztere abdestillirt wurde, ging eine bald erstarrende Masse über, welche die genannten Chemiker dem Orcin ähnlich fanden und demgemäs Resorcin nannten. Seit 1866 wurde nachgewiesen, dass sich das letztere aus zahlreichen Benzolderivaten gewinnen lässt.

§ 256. Pyrogallol. — Acidum pyrogallicum.

Darstellung. Man erhitzt Gallussäure (§ 260) mit dem doppelten Gewichte nicht allzufein gepulverten Bimssteines im Kohlendioxydstrome, bis das Pyrogallol sublimirt. Auch kann man die Gallussäure mit dem dreifachen Gewichte Wasser in einem geschlossenen (nicht eisernen!) Gefässe eine Stunde lang auf 200° erhitzen und das Pyrogallol durch Abdampfen bei Luftabschluss aus der Lösung gewinnen. Seine Bildung beruht auf der Abspaltung von CO^2:

$$\underset{\text{Gallussäure.}}{C^6H^2(OH)^3COOH} = CO^2 + \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3(OH)^3}$$

Zusammensetzung.	6 C	72	57.14
	6 H	6	4.77
	3 O	48	38.09
	$C^6H^3(OH)^3$	126	100.00

Für die Hydroxylgruppen des Pyrogallols ist die Stellung 1 · 2 · 3; für das isomere Phloroglucin (S. 314, § 251) 1 · 2 · 5 anzunehmen.

Eigenschaften. Bei Wasserbadtemperatur sublimirt das Pyrogallol langsam in Nadeln oder in schönen, rhombischen Krystallblättchen. Es schmelzt bei 135° und siedet bei 210°, kann jedoch nur bei Ausschluss von Sauerstoff ohne Zersetzung destillirt werden. — 5 Teile Pyrogallol geben bei 15° mit 9 Teilen Wasser eine farblose, neutrale Flüssigkeit von bitterem Geschmacke; auch von Äther und Alcohol wird dasselbe sehr reichlich aufgenommen, aber nur in geringer Menge von Chloroform und noch weniger von Schwefelkohlenstoff oder Benzol.

Die wässerige Lösung färbt sich bald braun und liefert keine Krystalle mehr; sie wird durch neutrales Bleiacetat sehr reichlich gefällt.

Pyrogallol im 40fachen Gewichte Kalilauge von 1.050 sp. Gew. nimmt unter Braunfärbung sehr begierig Sauerstoff auf,

indem sich unter anderem auch Kohlenoxyd bildet. Die wässerige Lösung des Pyrogalloles bemächtigt sich ebenfalls rasch des Sauerstoffes der leicht reducirbaren Salze des Goldes, Silbers und Quecksilbers, indem die Metalle abgeschieden werden.

Bringt man einen Krystall von Ferrosulfat in die Pyrogallollösung, so umgibt er sich mit einer weissen, bald in blau übergehenden Zone, welche sich einige Stunden hält. Übergiesst man Pyrogallol, welchem ein möglichst kleines Splitterchen Ferrosulfat beigegeben war, mit verdünntem Kalkwasser, so erhält man eine violette Lösung. Ferrisalze rufen in der Pyrogallollösung eine braune bis rote Färbung hervor, welche bei Anwendung weingeistiger, nicht wässeriger Lösungen sehr dunkel grünlich braun ausfällt. Die Ferrisalze werden durch das Pyrogallol zu Ferrosalzen reducirt; in diesen ruft das oxydirte Pyrogallol blaue bis violette Färbung hervor. Diese kommt zum Vorscheine, wenn man in der wässerigen, mit Pyrogallol versetzten Ferrisalzlösung durch verdünntes Kalkwasser die saure Reaction abstumpft.

Brom bildet mit dem Pyrogallol die krystallisirbare Verbindung $C^6Br^3(OH)^3$, aber in Lösungen des Pyrogallols ruft das Brom keine Trübung hervor.

Durch Erwärmen von Pyrogallol mit Mononatriumcarbonat (§ 76), gelöst in 20 Teilen Wasser, erhält man sehr bald das Natriumsalz der *Pyrogallolcarbonsäure*, $C^6H^2\frac{(OH)^3}{COOH}$. In kalter, concentrirter Schwefelsäure gelöst, gibt diese Carbonsäure mit den geringsten Mengen Salpetersäure sehr schön violette Färbungen.

Bei innerlicher Darreichung wirkt das Pyrogallol giftig und reizt auch schon bei äusserlicher Anwendung die Augen.

Geschichte. Nachdem SCHEELE 1786 das Pyrogallol aus der ebenfalls von ihm zuerst rein dargestellten Gallussäure erhalten hatte, wurde dasselbe 1831 durch BRACONNOT als Pyrogallussäure schärfer unterschieden; 1833 zeigte PELOUZE, in welcher Art letztere aus der Gallussäure entsteht.

§ 257. Thymol.

Vorkommen. Thymol, begleitet von Kohlenwasserstoffen, findet sich oft reichlich im Öle des *Thymus vulgaris* (§ 288). Das Öl der nordamericanischen Labiate *Monarda punctata* L. enthält bis über 20 pC Thymol, und noch reicher daran ist das Öl der Früchtchen der indischen Umbellifere *Carum Ajowan* BENTHAM ET HOOKER. Das Öl des Quendels, *Thymus Serpyllum* L., enthält nur sehr geringe Mengen Thymol, ebenso das sogenannte africanische Thymianöl oder Zahateröl von *Origanum compactum* BENTHAM (Zahar oder Satar ist der arabische Name mehrerer aromatischer Labiaten). Auch im Öle des *Schinus Molle* (Anacardiaceae) scheint Thymol vorzukommen.

Darstellung. Die grössten Mengen Thymol werden aus dem Ajowanöle gewonnen, indem man daraus zunächst die Kohlenwasserstoffe abdestillirt, da diese bei niedrigerer Temperatur übergehen. Aus dem Rückstande führt man das Thymol in warme Natronlauge von 1.88 sp. Gew. über, verdünnt die Mischung nach einigen Stunden mit ihrem gleichen Volum heissen Wassers, beseitigt das aufschwimmende unangegriffene Öl und macht das Thymol durch Salzsäure aus der Natriumverbindung frei. In flüssigem Zustande leichter als Wasser, erhebt es sich als Ölschicht, welche entweder ohne weiteres beim Stehen krystallisirt oder doch anschiesst, wenn man einen Thymolkrystall hineinwirft. Das rohe Thymol wird aus Weingeist umkrystallisirt.

Zusammensetzung.

	10 C	120	80.00
	14 H	14	9.33
	O	16	10.67
$C^6H^3\overset{1}{C}H^3.(\overset{3}{O}H)\overset{4}{C}^8H^7$		150	100.00

Das Thymol ist als Propylmetakresol (Kresol, vergl. § 254. II, S. 325) zu betrachten.

Eigenschaften. Es bildet grosse, nicht eben harte Krystalle des hexagonalen Systemes von 1.069 sp. Gew. bei 15°, welche bei 44° zu schmelzen beginnen, doch in

grösseren Mengen sich erst bei 49° bis 51° verflüssigen. Bei längerer Aufbewahrung in Glasgefässen sublimirt das Thymol nach und nach auch in der Kälte an die Wandungen; beim Zerreiben wird es stark electrisch. Bei der Temperatur des Wasserbades verdampft es rasch, siedet jedoch erst bei 230°. Wie viele derartige Substanzen, bleibt geschmolzenes Thymol oft sehr lange, selbst in der Kälte flüssig; es verflüssigt sich auch, wie das Phenol ((§ 190, S. 101), doch langsamer, wenn es mit festem Chloralhydrate zusammengeschüttelt wird.

Das Thymol riecht und schmeckt sehr aromatisch und löst sich leicht in Alcohol, Äther, Chloroform, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff. 900 Teile Wasser vermögen bei Siedehitze 1 Teil Thymol zu lösen; in der Kälte krystallisirt es zum Teil heraus, so dass in 1200 Wasser kaum noch 1 Teil gelöst bleibt, aber demselben einen sehr aromatischen Geschmack verleiht; Bromwasser erzeugt in der wässerigen Thymollösung eine Trübung. Heisses Glycerin löst ziemlich viel Thymol auf; die abgekühlte Auflösung wird durch Wasser getrübt.

Die alcoholische Lösung des Thymols färbt sich nicht mit Eisenchloridlösung und ist ohne Rotationsvermögen. Mässig concentrirte Ätzlauge löst das Thymol bei gelinder Erwärmung auf; aus starker Lauge erhebt sich eine Verbindung des Thymols mit dem Alkali als ölige Schicht.

Zur *Erkennung des Thymols* benutzt man die violette Färbung, welche durch Eisenchlorid in den wässerigen Lösungen der Thymolsulfonsäure-Salze hervorgerufen wird. Nicht minder bezeichnend ist die stark grüne Farbe, welche eintritt, sobald man die geringste Menge Thymol auf ungefähr 1 ccm Eisessig streut, den man mit 4 Tropfen Schwefelsäure (1.84) und 1 Tropfen Salpetersäure (1.20 sp. Gew.) versetzt hatte. Auch können die bei Chloroform (§ 190, S. 101) erwähnten Reactionen zum *Nachweise* des Thymols dienen.

3 Teile Thymol, welche bei 15° mit 2 Teilen Schwefelsäure (1.84) zusammengerieben werden, geben eine zähe, gelbe Flüssigkeit, die im Laufe einiger Stunden zu einer rötlichen Krystallmasse erstarrt, welche rein und farblos erhalten wird,

indem man sie im doppelten Volum warmen Wassers auflöst, dem nicht angegriffenen Thymole in der Kälte Zeit gibt, zu krystallisiren, die untere wässerige Flüssigkeit abgiesst und auf die Hälfte eindampft, worauf kleine, luftbeständige Krystalle der α)-Thymolsulfonsäure, $C^6H^2(OH)CH^3.C^3H^7.SO^2OH$, anschiessen. Von den letzten Spuren anhängender Schwefelsäure kann man sie reinigen, wenn man die Sulfonsäure mit Bleiweiss sättigt und das Filtrat stark eindampft. Man erhält dann Krystalldrusen feiner Nadeln des α)-thymolsulfonsauren Bleies, welchen später grosse Tafeln, vermutlich des β)-Sulfonsäure-Salzes, folgen.

Wenn man das Baryumsalz der α)-Säure anschiessen lässt, so bleibt das Salz der β)-Thymolsulfonsäure in Lösung. Die dritte der drei theoretisch möglichen Thymolsulfonsäuren, die γ)-Säure bildet sich bei Anwendung einer Mischung von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure. Daneben entsteht aber auch Thymoldisulfonsäure, $C^6H(OH)CH^3.C^3H^7(SO^2OH)^2$.

Aus den Bleisalzen der Thymolsulfonsäuren lassen sich diese letzteren vermittelst Schwefelwasserstoff abscheiden. Ihre wässerigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid lila; schöner ist dieses der Fall bei den Auflösungen ihrer Salze.

Werden Krystalle der Thymolsulfonsäuren in 7 Teilen Wasser gelöst und mit Schwefelsäure und überschüssigem Braunstein destillirt, so erhält man eine gelbe Krystallmasse von *Thymochinon*, $C^6H^2O^2CH^3.C^3H^7$, welches, durch Rectification gereinigt, bei 45.5^0 schmilzt und bei 232^0 unzersetzt destillirt. In ätherischer Lösung dem Lichte dargeboten, verwandelt sich das Thymochinon in blassgelbes Polythymochinon, welches in Äther unlöslich ist, aber aus Alcohol in gelben Nadeln krystallisirt.

Das Thymochinon ist isomer mit Eugenol; durch SO^2 geht ersteres in *Thymohydrochinon*, $C^6H^2.CH^3.C^3H^7(OH)^2$, über, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Der Dimethylester desselben, $C^6H^2(OCH^3)^2CH^3.C^3H^7$, ist ein Hauptbestandteil des Öles der Wurzeln von *Arnica montana*.

Durch Erhitzen des Thymols mit Schwefelphosphor, P^2S^5, geht es in Cymēn und *Thiothymol*, $C^6H^3(SH)CH^3C^3H^7$, über. Letzteres ist eine durchaus nicht unangenehm riechende, bei 230° siedende Flüssigkeit.

Wenn man in erwärmtes Thymol kleine Stücke Natrium einträgt, so lösen sich diese nach und nach unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Leitet man gleichzeitig trockenes Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit (wie bei Eugenol, § 285, angegeben), so bildet sich das Natriumsalz der *Ortho-Thymotinsäure*, $C^6H^2\overset{3}{(OH)}\overset{1}{CH^3}\overset{4}{C^3}H^7\overset{2}{COOH}$, welche aus der Auflösung durch Salzsäure gefällt werden kann. Sie ist wenig löslich in Wasser, schmilzt bei 123° und sublimirt unverändert. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schön blau. Die in anderer Weise darzustellende *Parathymotinsäure* schmilzt bei 157° und färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Nitrosothymol, $C^6H^2(CH^3)NO(OH)C^3H^7$, stellt man dar aus 50 g Thymol, welches man in 500 g Wasser und 35 g Kaliumhydroxyd löst und in eine Mischung von 25 g Natriumnitrit in 9 Liter Wasser und 75 g Schwefelsäure (1.88 sp. Gew.), verdünnt mit 1 Liter Wasser, giesst. Nach der Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol und zuletzt aus Chloroform bildet das Nitrosothymol oder *Thymochinonoxim* bei 156° schmelzende Nadeln, welche sich in Alkalien mit roter Farbe auflösen.

Durch Phosphorsäureanhydrid wird das Thymol in Propylēn, C^3H^6, und in Kresylester verwandelt.

Wenn Thymol in schmelzendes Kaliumhydroxyd eingetragen wird, so entstehen neben anderen Producten Oxyterephtalsäure, $C^8H^6O^5$, Oxybenzoësäure (§ 251, S. 314) und Thymooxycuminsäure, $C^6H^3(OH)C^3H^7.COOH$, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, aber von Äther, Alcohol, Chloroform reichlich aufgenommen wird.

Thymol, mit Phtalsäure-Anhydrid und Chlorzink zu gleichen Teilen auf 150° erhitzt, liefert (vergl. Phenolphtaleïn, § 252, S. 320) *Thymolphtaleïn*, welches aus Ätherweingeist

in farblosen, bei 253° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ihre Auflösungen werden durch Alkali blau und durch Säuren wieder farblos.

Bei ungefähr 60° wirkt das Siliciumchlorid allmählich auf das Thymol und bei anhaltender Erwärmung, zuletzt bis auf 200°, entsteht Kieselsäure-Thymolester (Thymolsilicat): $4\,C^{10}H^{14}O + SiCl^4 = 4\,HCl + (C^{10}H^{18})^4SiO^4$. Das Silicat krystallisirt gut aus Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 48° und ist unter vermindertem Luftdrucke destillirbar; von siedendem Wasser wird dieser Thymylester zersetzt. Auch Carvacrol, Kresol und noch andere Phenole geben gleichfalls die entsprechenden Kieselsäureester.

Geschichte. Unter dem Namen Ajwain-ka-phul, d. h. Blumen der Ajava-Samen, wie die Früchtchen des Carum Ajowan (Seite 333) in Indien heissen, ist das aus denselben gewonnene Thymol dort als äusserliches Heilmittel längst bekannt.

In England war das Thymol des Thymianöles schon im XVII. Jahrhundert bemerkt worden. John Brown widerlegte 1725 Caspar Neumann's Ansicht, dass „Camphora Thymi" einerlei sei mit dem gewöhnlichen Campher, indem ersterer zeigte, dass die beiden Verbindungen sich gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verschieden verhalten.

Thymol wurde 1796 von dem Apotheker Brunn zu Güstrow (Mecklenburg) im Öle der Monarda didyma L. bemerkt. Arppe untersuchte 1846 das Thymol der Monarda punctata, Doveri 1847 dasjenige des Thymianöles; den Namen Thymol erhielt es 1853 von Lallemand, welcher das letztgenannte Öl genauer erforschte. Stenhouse wurde 1855 mit dem Thymol des Ajowanöles bekannt; Gerhardt behauptete um diese Zeit die Identität des Stearoptēns aus Monarda mit Lallemand's Thymol, und Hugo Müller bewies 1869 die Übereinstimmung des 1855 von Stenhouse und 1856 von Haines untersuchten Ajowan-Stearoptēns mit dem Thymol.

Der Apotheker Bouilhon und der Dr. med. Paquet, beide in Lille, empfahlen 1868 das Thymol („acide thymique")

als Antisepticum, wozu es sich seines angenehmeren Geruches und seiner viel geringeren Giftigkeit halber mehr eignet, als das Phenol (Carbolsäure). Der Verwendung des Thymols steht hingegen seine geringe Löslichkeit in Wasser im Wege, auch ist es für die Kranken in hohem Grade lästig, dass das Thymol sehr die Fliegen anlockt. — Es dient übrigens auch als Wurmmittel.

§ 258. Salicylsäure. — Acidum salicylicum.

Vorkommen. Die Blüten der *Spiraea Ulmaria* L. geben an Äther Salicylsäure ab und das mit Wasser destillirte Öl derselben und der Blüten anderer krautiger Spiraea-Arten besteht grösstenteils aus Salicylaldehyd, $C^6H^4OH.CHO$, und Salicylsäure. Die unterirdischen Organe dieser Spiraeen scheinen Salicylmethylester zu enthalten.

Die Blätter der nordamericanischen Ericacee *Gaultheria procumbens* L. geben 0.8 pC eines ätherischen Öles (Wintergrünöl), welches neben Gaultherylēn, $C^{10}H^{16}$, über 90 pC Salicylmethylester, $C^6H^4OH.COO(CH^3)$, enthält. Auch das Öl, welches bis zu 1.15 pC aus den Blättern der *Gaultheria punctata* Blume auf Java gewonnen wird, besteht grösstenteils aus diesem Ester; weniger reich daran ist, wie es scheint, *Gaultheria leucocarpa* Bl., eine ebenfalls in den Gebirgen Javas einheimische Art. Beinahe ganz aus dem Ester besteht hingegen das Öl der *Andromeda Leschenaultii* DC., einer in sehr grosser Menge auf den Nilagiri-Bergen Vorderindiens wachsenden Ericacee.

Die Rinde der nordamericanischen *Betula lenta* L. liefert $^1/_4$ pC Öl, welches erst durch eine Art von Gärung beim Einweichen der Rinde entstehen und reiner Salicylsäure-Methylester sein soll.

Die ebenfalls in den Vereinigten Staaten einheimische *Lindera Benzoïn* Meissner (Benzoïn odoriferum Nees, Laurus

Benzoïn L.) gibt ein Öl, welches ungefähr 10 pC des eben genannten Esters enthält.

Die in Mitteleuropa weit verbreitete *Monótropa Hypópitys* L. liefert, bei beginnendem Aufblühen destillirt, ein salicylsäurehaltiges Öl in äusserst geringer Menge. Endlich ist Salicylsäure nachgewiesen worden in *Viola tricolor* und in der Wurzel des südbrasilianischen *Ionidium Ipecacuanha* St. Hilaire.

Bildung. Salicylsäure lässt sich unter anderem aus Salicin gewinnen, welches durch Mandeleiweiss in Traubenzucker und Salicylalcohol (Saligenin) gespalten wird; mit Kali geschmolzen liefert letzterer, oder auch das Salicin direct, salicylsaures Kalium:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\OH\end{cases}+KOH=4H+C^6H^4\begin{cases}COOK\\OH\end{cases}$$

Salicylalcohol. Salicylsaures Kalium.

Dieses Salz erhält man auch, wenn das Öl der Gaultheria mit starker Kalilauge destillirt wird; der Kohlenwasserstoff (Gaultherylēn) geht, nebst wässerigem Methylalcohol, bei 160° über, und der in Wasser gelöste Rückstand lässt auf Zusatz von Salzsäure Salicylsäure fallen. — Wird jenes Öl mit Jodwasserstoff gesättigt, so erstarrt es nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei von Salicylsäure, von welcher das bei 43° siedende Jodmethyl nebst dem Gaultherylēn abdestillirt werden kann:

$$C^6H^4\begin{cases}COO(CH^3)\\OH\end{cases}+HJ=\underset{\text{Jodmethyl.}}{CH^3J}+C^6H^4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}$$

Ester des Gaultheriaöles. Salicylsäure.

Primula-Campher, $C^{22}H^{24}O^{10}$, gibt durch Chromsäure oxydirt Salicylsäure.

Wird Kupferbenzoat mit 3 Teilen Wasser einige Stunden auf 180° erhitzt, so geht $^1/_4$ der Benzoësäure in Salicylsäure über, indem sich Kupferoxydul bildet:

$$2(C^6H^5COO)^2Cu+2OH^2=Cu^2O+3C^6H^5COOH+C^6H^4(OH)COOH.$$

Darstellung. Man dampft möglichst concentrirte Natronlauge mit der entsprechenden Menge Phenol zu staubigem

Pulver ein, welches sogleich in einer metallenen Retorte auf 100° erwärmt und einem Strome trockener Kohlensäure ausgesetzt wird. Man bringt die Temperatur sehr allmählich auf 180°, steigert sie, sobald Phenol übergeht, auf 220° und erhält sie zuletzt auf 250°, bis kein Phenol mehr abdestillirt. In der Retorte bleibt die Hälfte desselben in Form des Dinatriumsalicylates zurück, die andere Hälfte entzieht sich der Umwandlung und geht unverändert in die Vorlage:

$$2\,C^6H^5ONa + CO^2 = C^6H^5OH + C^6H^4\begin{cases} COONa \\ ONa \end{cases}$$

Das Natriumsalz wird, in Wasser gelöst, durch Salzsäure zersetzt, die Salicylsäure abfiltrirt, gewaschen und durch Digestion mit Calciumcarbonat in das leicht lösliche Calciumsalz, $(C^7H^5O^3)^2Ca$, übergeführt. Dieses lässt sich vermittelst Kohle entfärben, worauf man die Salicylsäure wieder ausfällt und aus 25 Teilen heissen Wassers umkrystallisirt. Aus dieser Säure gewinnt man die reinste Ware, indem man erstere, in gleichviel verdünntem Weingeiste von ungefähr 0.914 sp. Gew. gelöst, in Dialysirapparate bringt, welche in Weingeist von 0.982 sp. Gew. hängen; die in diesen sehr verdünnten Weingeist übergegangene Salicylsäure lässt man aus demselben krystallisiren.

Kali wirkt bei obigem Verfahren auf das Phenol in gleicher Weise, doch entsteht nicht Salicylsäure allein, sondern die gleich zusammengesetzte *Paraoxybenzoësäure* (S. 314) gesellt sich in je nach der Temperatur sehr wechselndem Verhältnisse der ersteren bei oder wird sogar ausschliesslich gebildet.

Wenn man zur Fabrication von Salicylsäure Phenol verwendet, welches Kresol enthält, so mischen sich *Kresotinsäuren* bei: $C^6H^4(CH^3)OH$ liefert $C^6H^3OHCH^3COOH$

Kresol. Kresotinsäure.

Letztere, zwar in Wasser noch weniger löslich, als die Salicylsäure, sind qualitativ kaum von dieser zu unterscheiden; gegen Eisenlösungen verhalten sie sich wie Salicylsäure.

Die Salicylsäure lässt sich ferner durch Erhitzung von Diphenylcarbonat mit Phenolnatrium erhalten:

$$O.C^6H^5.COO.C^6H^5 + 2\,C^6H^5(ONa)$$
Diphenylcarbonat.
$$= C^6H^5.O.C^6H^5 + C^6H^5(OH) + C^6H^4.ONa.COONa$$
Diphenyläther. Phenol. Natriumsalicylat.

Ferner soll Natriumsalicylat in lohnender Menge entstehen, wenn Phenolnatrium mit festem Kohlendioxyd behandelt wird: $C^6H^5ONa + CO^2 = C^6H^4.OH.COONa$.

Man erhält die Salicylsäure farblos, wenn man ihre Lösung in warmem Wasser mit Natriumcarbonat sättigt und Bleizucker dazu tröpfelt, bis das Filtrat entfärbt ist, wobei man die Flüssigkeit durch angemessenen Zusatz von verdünntem Ammoniak neutral erhält. Man filtrirt von dem braunen Niederschlage ab, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, fällt die geringe Menge Blei mit Schwefelwasserstoff und schlägt aus dem durch Aufkochen vom Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate die Salicylsäure mit Salzsäure nieder.

Zusammensetzung.

	7 C	84	60.9
	6 H	6	4.3
$C^6H^4\{^{COOH}_{OH}$	3 O	48	34.8
		138	100.0

Die Salicylsäure ist die *Ortho-Oxybenzoësäure;* die procentisch gleich zusammengesetzte Para-Oxybenzoësäure und Meta-Oxybenzoësäure unterscheiden sich in ihrem chemischen und physicalischen Verhalten sehr wesentlich von der Salicylsäure.

Eigenschaften. Die Säure krystallisirt aus Wasser in sehr langen, geruchlosen Nadeln, aus Weingeist oder Äther in vierseitigen, monoklinen Säulen von 1.443 sp. Gew. bei 15°. Sie schmilzt bei 156° (die isomeren Säuren bei 200° und 210°), beginnt jedoch schon im Wasserbade in feinen Nadeln zu sublimiren; durch rasches Erhitzen, besonders bei Gegenwart von Kalk oder Glaspulver, zerfällt sie der Hauptsache nach in Kohlendioxyd und Phenol: $C^7H^6O^3 = CO^2 + C^6H^6O$.

Wässerige Lösung der Salicylsäure schmeckt sauer, mit süsslichem Nachgeschmacke, nur wenig und nicht unangenehm

den Schlund reizend; sie zeigt nicht giftige Wirkungen. Die Alkalisalze schmecken sehr süss, mit Borax oder Borsäure versetzte Auflösungen der Salicylsäure dagegen bitter.

Bei 0° bedarf die Säure über 1000 Teile, bei 15° nur 444 Teile Wasser zur Auflösung, von siedendem Wasser genügen 13 Teile. Die Auflösung in 500 Teilen Wasser reagirt stark sauer und schmeckt ganz angenehm.

Eisenvitriol erteilt der letzteren zunächst keine Färbung, aber beim Stehen an der Luft wird sie nach einem Tage sehr schön violett. Fügt man sogleich nach dem Eisenvitriole der Salicylsäure-Lösung Natriumacetat zu, so wird sie braunrot. Wässerige und weingeistige Salicylsäurelösung werden durch die geringsten Spuren Eisenchlorid gleich prachtvoll und dauernd violett gefärbt. Diese Reaction tritt noch deutlich ein, wenn in 500 000 Teilen nur 1 Teil Salicylsäure vorhanden ist; eine Auflösung, welche so wenig Eisenchlorid enthält, dass es durch Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) nicht mehr angezeigt wird, färbt sich, mit einem Körnchen Salicylsäure geschüttelt, noch sehr deutlich. Das Kaliumsulfocyanat geht aber ebensoweit, wenn man seine Lösung mit Salzsäure ansäuert.

Durch die Eisenchlorid-Reaction verrät sich schon die Salicylsäure, welche in Form von Estern in den oben, Seite 338 genannten Ölen vorhanden ist; man darf diese nur mit Weingeist verdünnen, um durch Eisenchlorid die violette Färbung hervorzurufen.

Wenn man Salicylsäurelösung mit Eisenchlorid versetzt und mit Äther schüttelt, so geht die violette Verbindung nicht in den letzteren über; das blutrote Eisensulfocyanat hingegen ist in Äther löslich.

Die beiden mit der Salicylsäure isomeren Säuren werden durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt.

Alcohol, Äther, Chloroform nehmen reichliche Mengen Salicylsäure auf; die mit ihr isomeren Säuren, Meta-Oxybenzoësäure und Para-Oxybenzoësäure, sind in Chloroform wenig löslich.

Manche Salzlösungen, z. B. die des Natriumacetates, des Borax, sind imstande, weit mehr Salicylsäure aufzunehmen, als das Wasser, indem sich Salze der letzteren bilden.

Aus dem Borax z. B. eignet sich die Salicylsäure das Natrium und die Hälfte des Bors an; letzteres tritt in Form von Boryl an Stelle von Wasserstoff, ähnlich wie das Antimonyl im Brechweinsteine. Das Borylsalicylat schiesst beim Eindampfen einer Lösung von Borax mit Salicylsäure in Verbindung mit Natriumsalicylat in Krystallwarzen an:

$$4\,C^6H^4.OH.COOH + B^4O^7Na^2 + 10\,OH^2$$
$$= 9\,OH^2 + 2\,B(OH)^3 + 2\,(C^6H^4.OH.COO.BO + C^6H^4.OH.COONa)$$
Borsäure. Krystallwarzen.

In wenig Wasser lösen sich die letzteren zu einer *stark bitteren*, Lackmus rötenden, Curcuma bräunenden Flüssigkeit. Mit mehr Wasser zerfallen sie unter Abscheidung von Salicylsäure, doch behält das Filtrat den bitteren Geschmack, welcher sofort auftritt, wenn Salicylsäure in Boraxlösung eingetragen wird.

Erhitzt man Salicylsäure mit Schwefelsäure und Resorcin (Seite 329), so erhält man zunächst eine dunkelgrüne Mischung, welche nach Verdünnung und Übersättigung mit Ammoniak grün fluorescirt.

Salicylsäure wird aufgenommen vom doppelten Gewichte Äther oder absolutem Alcohol bei 15°; sie ist ferner reichlich löslich in Aceton, Methylalcohol, Schwefelkohlenstoff, in der Wärme auch in Glycerin, ätherischen und fetten Ölen, Phenol. Ihre Alkalisalze krystallisiren, zersetzen sich aber in wässeriger Lösung unter Braunfärbung; neutrale Lösungen erzeugen in Lösungen von Blei und Silber krystallinische Niederschläge.

Die Salicylsäure zeigt wie das Phenol fäulniswidrige Wirkungen und vermag Gärungsprocesse aufzuhalten oder zu hindern. Diese Eigenschaften gehen den Salzen der Salicylsäure ab; auch Metaoxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure (§ 251, S. 314) besitzen jenes Vermögen nicht.

Aus Salicylsäurelösung wird durch Brom zunächst die Säure $C^6H^2Br^2(OH)COOH$ gefällt; bei längerer Einwirkung des Broms im Sonnenscheine auch $C^6HBr^3(OH)COOH$.

Die Salicylsäure liefert zwei Classen von Salzen, neutrale und basische; in den letzteren ist auch der Wasserstoff des

Hydroxyls durch Metall vertreten, in den neutralen nur derjenige der Gruppe COOH. Wird das oben erwähnte basische Natriumsalz kurze Zeit bei 400° einem Kohlensäurestrome ausgesetzt, so geht es in das Salz der *Phenoldicarbonsäure* über:

$$3\,C^6H^4\begin{cases}COONa\\ ONa\end{cases} + CO^2 = \underset{\text{Phenol.}}{C^6H^5OH} + 2\,C^6H^3\begin{cases}(COONa)^2\\ ONa\end{cases}$$

basisches Salicylat. bas. Phenoldicarbonat.

Hierbei entsteht auch, besonders wenn die Temperatur 380° nicht überschreitet, *Phenoltricarbonsäure*, $C^6H^2OH(COOH)^3$, deren Salze vier verschiedenen Classen angehören, je nachdem 1 bis 4 Wasserstoffatome durch Metall verdrängt werden.

Prüfung. Der Salicylsäure kann sich Phenol beimischen, welches allerdings an seinem Geruche kenntlich ist. Sehr geringe Mengen Phenol lassen sich erstens in derart nachweisen, dass man die Säure mit wenig Glycerin durchfeuchtet, wiederholt mit kleinen Mengen warmen Wassers schüttelt und aus dem Filtrate in der Kälte Salicylsäure auskrystallisiren lässt. Das Phenol bleibt dann gelöst und kann mittelst Ammoniak und Brom (S. 318) erkannt werden. Wird zweitens die zu prüfende Salicylsäure mit schwach erwärmter Sodalösung neutralisirt und nach der Abkühlung mit Äther geschüttelt, so geht das Phenol in letzteren über und wird sich schon durch den Geruch verraten.

In Schwefelsäure (1.840 sp. Gew.) muss sich die Salicylsäure ohne Färbung auflösen; erst in der Siedehitze wird die Flüssigkeit bräunlich gelb. Übergiesst man Salicylsäure in einer flachen Schale nach und nach mit soviel Weingeist (0.830), als zur Lösung erforderlich ist, so muss diese bei freiwilliger Verdunstung eine rein weisse Krystallisation liefern.

Um die *Salicylsäure* in Gemengen *nachzuweisen*, säuert man die betreffende flüssige oder feste Substanz mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt die Salicylsäure vermittelst Chloroform aus. Den nach der Verdunstung des letzteren bleibenden Rückstand zieht man mit einer möglichst geringen Menge gesättigter Sodalösung aus, setzt dem

Filtrat verdünnte Schwefelsäure zu und schüttelt es mit absolutem Alcohole, welcher die Salicylsäure aufnimmt. Diese Auflösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid violett gefärbt. Mit Hülfe von Natriumamalgam lässt sich die Salicylsäure wie die Benzoësäure (Seite 349) zu Bittermandelöl reduciren.

Wenn man Salicylsäure mit Alcohol oder Methylalcohol und Schwefelsäure erhitzt, so bilden sich die betreffenden Ester, deren Geruch leicht zu erkennen ist.

Geschichte. Der Apotheker PAGENSTECHER in Bern erhielt 1834 durch Destillation der Blüten von Spiraea Ulmaria zuerst das Salicylaldehyd und teilte es LÖWIG mit, welcher 1835 dasselbe durch Salpetersäure zu (unreiner) Salicylsäure oxydirte und diese 1839 auch aus dem Spiraeaöle abschied. Indem er das Öl mit Kali schüttelte und das Gemenge von Kalium-Salicylaldehyd und salicylsaurem Kalium mit Schwefelsäure destillirte, erhielt er nämlich zuletzt ein Sublimat von Salicylsäure. Diese lässt sich den Blüten der Spiraea auch sogleich durch Äther entziehen, nicht aber Salicylaldehyd, welches in Äther leicht löslich ist, also, wie LÖWIG zeigte, nicht fertig gebildet in den Blüten vorhanden sein kann.

Inzwischen war 1838 durch PIRIA aus Salicin „Hydrure de salicyle" dargestellt und von DUMAS als identisch mit dem Salicylaldehyd des Spiraeaöles erkannt worden. Als PIRIA sein Salicylhydrür durch Schmelzen mit Kali in Salicylsäure überführte, fanden sowohl DUMAS als LÖWIG diese übereinstimmend mit der aus dem Spiraeaöle erhaltenen.

PROCTER erkannte 1842 die Salicylsäure im Öle der Gaultheria procumbens und 1843 in der Rinde der Betula lenta. CAHOURS, mit PROCTER's Versuchen bekannt, wies 1843 nach, dass ersteres grösstenteils Salicylmethylester ist. Die fabrikmässige Bereitung der Salicylsäure aus Phenol lehrte KOLBE 1874 und führte dieselbe als fäulniswidrig in die Praxis ein.

§ 259. Benzoësäure. — Acidum benzoïcum.

Vorkommen. Das Microscop zeigt im Benzoëharze Krystalle von Benzoësäure, welche sich durch erwärmten Schwefelkohlenstoff ausziehen lassen. Perubalsam, Tolubalsam, das Canangaöl oder Ilang-Ilang-Öl von *Cananga odorata* HOOKER & THOMSON *(Unona odorata* DUNAL) auf den Philippinen, enthalten Ester der Benzoësäure; die beiden Balsame auch freie Benzoësäure und Zimtsäure, sowie Ester der letzteren. In den Preiselbeeren und vermutlich noch in anderen Früchten, auch im Safte von Eucalyptus maculata kommen geringe Mengen von Benzoësäure vor.

Bildung. Das Benzaldehyd geht an der Luft in Benzoësäure über, rascher bei gelinder Einwirkung von Chromsäure oder Salpetersäure: $C^6H^5.CHO + O = C^6H^5.COOH$.

Wenn Brombenzol mit Natrium tagelang im Wasserbade in trockenem CO^2 erhitzt wird, so entsteht Natrium-Benzoat: $C^6H^5Br + 2Na + CO^2 = NaBr + C^6H^5COONa$. Brombenzol (Phenylbromid) bildet sich bei wochenlangem Zusammenstehen von 1 Mol. Benzol und 2 Atomen Brom in gewöhnlicher Temperatur; nach dem Waschen mit wässerigem Kali geht bei 154° siedendes Brombenzol über.

Mit Kaliumchlorat gemengtes und mit Salzsäure durchfeuchtetes Naphthalin, $C^{10}H^8$, geht grösstenteils über in $C^{10}H^8Cl^4$, welches man im Wasserbade durch Salpetersäure in Phthalsäure umwandelt. Diese wird an Kalk gebunden und während einiger Stunden bei Luftabschluss mit überschüssigem Kalke auf 300° bis 350° erhitzt, wodurch Benzoat entsteht:

$$2\,C^6H^4(COO)^2Ca + Ca(OH)^2 = 2\,CO^3Ca + (C^6H^5COO)^2Ca$$

Phthalsaures Calcium. Benzoësaures Calcium.

Letzteres wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt.

Darstellung. — A. *der pharmaceutischen Säure.* Officinell ist nicht die reine Säure, sondern eine mit brenzlichen Stoffen behaftete; diese bilden sich, zum Teil vielleicht auf Kosten der

Benzoësäure selbst, wenn sie aus dem Benzoëharze sublimirt wird. Der grösste Teil desselben besteht aus amorphem, bei 75° bis 95° schmelzbarem Harze, welches die für sich erst bei 120° schmelzende Säure einhüllt und ihre Verflüchtigung hindert. Es kommt also darauf an, die Sublimation dadurch zu erleichtern, dass man die Benzoë nur in dünner Schicht erhitzt. Bei 140° verdampft die Benzoësäure sehr reichlich und von da ab bis gegen 200° bilden sich auch die gewünschten empyreumatischen Nebenproducte. Über das flache tönerne Gefäss, in welchem die Benzoë langsam und anhaltend erhitzt wird, legt man ein Blatt des porösesten Papieres, um die zurückfallenden Krystalle nicht wieder in das erweichte Harz gelangen zu lassen. Die sublimirenden Krystalle verdichten sich grösstenteils an den Wänden eines aus starkem Papiere geformten Hutes, welcher auf das Sublimationsgefäss gebunden wird. Dieser einfache Apparat kann in verschiedener Weise vervollkommnet werden, namentlich auch dadurch, dass man einen lebhaften Luftstrom durch denselben führt, welcher die Verdampfung der Benzoësäure wesentlich beschleunigt.

Immerhin ist es kaum möglich, auf trockenem Wege die sämtliche Säure zu gewinnen; am günstigsten ist es, wenn die Erhitzung nicht wesentlich über 140° getrieben wird.

B. *Darstellung der Säure aus Benzoë auf nassem Wege.* Diese lässt sich auf die Löslichkeit des benzoësauren Calciums in siedendem Wasser gründen. Der Säuregehalt der Benzoë bleibt wohl immer unter 24 pC; 2 Mol. Säure = 244 verlangen zur Sättigung 56 CaO, 24 Teile Benzoësäure also 5.5 Teile Ätzkalk. Da aber auch der amorphe Teil der Benzoë von saurer Natur ist, so beansprucht sie weit mehr Kalk, denn in erster Linie wird sich das unlösliche Calciumsalz der amorphen Harzsäure bilden. Man digerirt 2 Teile gepulverter Benzoë mit 1 Teil Kalk und 10 Teilen Wasser einen Tag lang unter Erneuerung des Wassers, kocht dann mit 50 Wasser unter Umrühren auf 30 bis 40 ein, filtrirt heiss, kocht den Rückstand nochmals aus und concentrirt die gesamte, gelb gefärbte Lösung auf 10 Teile. Diese kann durch CO^2 von über-

schüssigem Kalke und Harze befreit werden und lässt hierauf nach Zusatz von Salzsäure allmählich die Benzoësäure anschiessen, welche mit wenig kaltem Wasser gewaschen, gepresst und aus ihrem zwanzigfachen Gewichte siedenden Wassers umkrystallisirt wird.

Dieser für sich den Anforderungen der Pharmacopöen nicht entsprechenden Säure können die vorgeschriebenen Eigenschaften erteilt werden, wenn man sie mit Benzoë der Sublimation nach A. unterwirft.

C. *Benzoësäure aus Hippursäure.*. Chinasäure, Benzoësäure und andere aromatische Verbindungen werden im Organismus in Hippursäure umgewandelt; Natriumsalze und Calciumsalze der letzteren finden sich im Harne der Grasfresser. Wird Harn der Pferde oder Kühe auf $^1/_{10}$ concentrirt und mit Salzsäure versetzt, so fällt die Hippursäure heraus. Durch Kochen mit Ätzlauge oder concentrirter Salzsäure spaltet sie sich in Amidoessigsäure, den sogenannten Leimzucker (Leimsüss, Glycocoll), und Benzoësäure:

$$\underset{\text{Hippursäure.}}{CH^2\text{-}COOH \\ NH\text{-}CO\,.\,C^6H^5} + OH^2 = \underset{\text{Leimzucker.}}{CH^2\,(NH^2)\,COOH} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{C^6H^5\,COOH}$$

An dieser Benzoësäure pflegt ein unangenehmer, oder jedenfalls ein von der officinellen Säure abweichender Geruch, stark zu haften, der sie von pharmaceutischer Verwendung ausschliesst. Man kann die aus Harn gewonnene Säure reinigen, indem man sie vorsichtig vermittelst Chlorkalk in das Calciumsalz überführt, aus diesem die Benzoësäure mit Salzsäure fällt und sie mit Benzoëharz sublimirt.

D. *Benzoësäure aus Toluol.* Wenn man die neutralen, bei 100° bis 120° siedenden Anteile des Steinkohlenteeres der fractionirten Destillation unterwirft, so erhält man beträchtliche Mengen Toluol, $C^6H^5.CH^3$. Diese bei 110° siedende Flüssigkeit liefert, in der Hitze mit Chlor behandelt, Benzotrichlorid, welches bei 150° durch Wasser in Salzsäure und Benzoësäure übergeführt wird:

$$C^6H^5.CCl^3 + 2\,OH^2 = 3\,HCl + C^6H^5.COOH.$$

Nebenbei entstehen aber auch geringe Mengen chlorhaltiger Producte, so dass die auf diese Art erhaltene Benzoësäure nicht ohne weiteres rein erhalten wird.

Zusammensetzung der Benzoësäure.			
	7 C	84	68.9
	6 H	6	4.9
	2 O	32	26.2
C^6H^5COOH		122	100.0

Eigenschaften. Sublimirte Säure bildet Blättchen und sehr lockere, weiche Nadeln; aus verdünntem Weingeiste krystallisirt die in sechsseitigen Säulen des monoklinen Systems, von 1.337 sp. Gew. bei 15°. Die reine Säure bietet weder Färbung, noch Geruch dar; sie schmelzt bei 121° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, welche bräunlich gefärbt ist, wenn man den Versuch nicht mit reiner, sondern mit officineller Säure anstellt. Die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten strahlig krystallinisch. Bei 249° siedet die Säure und gibt Dämpfe aus, welche die Schleimhäute sehr stark angreifen.

Auf dem Wasserbade sublimirt die Benzoësäure leicht und lässt sich mit Wasserdämpfen rasch verflüchtigen.

Sie erfordert 640 Teile Wasser von 0°, 372 von 15°, 15 Teile von 100° zur Lösung; sie löst sich ferner bei 15° in $2^1/_2$ Teilen Weingeist von 0.830 sp. Gew. (bei Siedehitze schon in ihrem gleichen Gewichte), im doppelten Gewichte absoluten Alcoholes bei 15°, in 3.2 Teilen reinen Äthers, in 15 Teilen Schwefelkohlenstoff von 30°. Auch ätherische Öle vermögen Benzoësäure zu lösen. Sie schmeckt schwach sauer und kratzend; ihre wässerige Lösung rötet Lackmus. Eisenchlorid ruft darin einen reichlichen, blassrötlichen Niederschlag hervor.

Wenn man Benzoësäure, in Wasser gelöst, mit Natrium-Amalgam (§ 190, II., S. 100) kocht, so entsteht hauptsächlich Bittermandelöl; mit Kalk oder Natron geglüht, liefert sie Benzol (§ 251, II., S. 309) und beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Oxybenzoësäuren und andere aromatische Säuren.

Von der reinen Säure weicht die ausschliesslich officinelle nur durch den Geruch und schwach gelbliche oder gelblich

weisse Färbung ab. Der Schmelzpunct wird zwar durch Verunreinigungen leicht herabgedrückt; in der richtig beschaffenen officinellen Säure fallen diese aber allzuwenig ins Gewicht.

Die Verbindungen, welche sich der Benzoësäure beigesellen, wenn sie durch Sublimation aus dem Harze gewonnen wird, sind besonders die folgenden: Benzoësäure-Methylester, $C^6H^5.CO(O.CH^3)$, bei 199° siedend; Benzoësäure-Benzylester, $C^6H^5.COO.CH^2.C^6H^5$ (Siedepunct 345°); Vanillin, $C^6H^3.OCH^3.OH.CHO$ (Siedepunct 285°); Guaiacol, $C^6H^4OCH^3.OH$, bei 200° siedend; Pyrocatechin, $C^6H^4(OH)^2$, bei 245° siedend; Acetyl-Guaiacol, $C^6H^4.OCH^3.OC^2H^3O$; Benzophenon, $CO(C^6H^5)^2$, bei 305° siedend. *Pyrocatechin* und *Guaiacol* sind vermutlich diejenigen Verbindungen, welche die arzneiliche Wirkung der aus Harz sublimirten Benzoësäure bedingen.

Die Benzoësäure vermag Fäulnis und Gärung in ähnlicher Weise zu verzögern oder zu verhindern, wie das Phenol und die Salicylsäure.

Prüfung. Die officinelle Säure muss den besonderen, angenehmen Geruch darbieten und bis auf etwas Kohle im Glasrohre vollkommen flüchtig sein. Mit wenig Ammoniak gibt sie eine gelbliche, nicht völlig klare Lösung.

Von anderen, hier in Betracht kommenden organischen Säuren unterscheidet sie sich dadurch, dass sie vom fünfzehnfachen Gewichte siedenden Schwefelkohlenstoffes aufgenommen wird; beim Erkalten scheidet sich die Benzoësäure allerdings wieder zum grössten Teile in Krystallnadeln ab. Reine Benzoësäure wird reichlich und ohne Färbung von kalter, concentrirter Schwefelsäure gelöst; officinelle Säure nimmt dabei, namentlich bei gelinder Erwärmung, eine bräunliche Färbung an, welche jedoch nicht mit der Schwärzung zu vergleichen ist, welche z. B. Weinsäure unter diesen Umständen erleidet. In Wasser gegossen, gibt die Auflösung der Benzoësäure in Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von unveränderter Säure in farbloser Flüssigkeit.

Reine Benzoësäure wird von Oxydationsmitteln langsam

angegriffen und widersteht z. B. ziemlich der Einwirkung der Kaliumpermanganatlösung (1 Teil MnO^4K in 200 Teilen Wasser). Die oben, Seite 350, genannten Begleiter der officinellen Benzoësäure dagegen entfärben jene Lösung viel leichter. Wenn man 1 Decigramm einer richtig sublimirten Benzoësäure mit 2 Decigramm Soda und 1 Tropfen Wasser zerreibt und mit 2 ccm Chloroform schüttelt, so gehen die empyreumatischen Stoffe in letzteres über. Lässt man das Filtrat alsdann unter häufigem Durchschütteln einen Tag lang in Berührung mit 16 Tropfen Permanganatlösung, so wird diese allmählich entfärbt. Aber es versteht sich, dass letzteres auch durch sehr viele andere Substanzen herbeigeführt werden kann (vergl. § 103), nicht nur durch diejenigen Stoffe, auf welche es hier ankommt.

Mit dem zehnfachen Gewichte Ammoniak (0.96 sp. Gew.) gibt die mit empyreumatischen Stoffen durchtränkte Benzoësäure eine trübe, gelbliche bis braune Lösung.

Oxalsäure mit Schwefelsäure erwärmt, zerfällt unter lebhaftem Aufbrausen in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser (II., S. 143, § 203), während Benzoësäure sich ohne Gasentwickelung in gelinde erwärmter, concentrirter Schwefelsäure löst. Um auf Oxalsäure zu prüfen, würde man ausserdem die Benzoësäure mit 5 Teilen Wasser schütteln, wodurch in der Kälte sehr wenig Benzoësäure, wohl aber die Oxalsäure in Lösung geht. Die letztere, mit Ammoniak neutralisirt, fällt aus Gypslösung oxalsaures Calcium.

Hippursäure schwärzt sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure; im Rohre für sich erhitzt, gibt sie ein rotes Sublimat, hauptsächlich aus Benzoësäure bestehend, und viel Kohle, so dass sie in Benzoësäure leicht aufzufinden ist.

Manche Sorten Benzoë enthalten *Zimtsäure*, welche sich bei der Darstellung der Benzoësäure mit dieser sublimirt oder niederschlägt. Der letzteren in ihrem Verhalten im allgemeinen sehr ähnlich, unterscheidet sich doch die Zimtsäure, $C^6H^5.CH.CH.COOH$, dadurch, dass man sie zu Bittermandelöl (Benzaldehyd) oxydiren kann, während die Benzoë-

säure zunächst von Oxydationsmitteln wenig angegriffen wird. Der Geruch des Bittermandelöles ist eigentümlich genug, um selbst einen geringen Gehalt von Zimtsäure erkennen zu lassen. Man zerreibt 0.5 Teile der zu prüfenden Säure mit 0.25 Teilen Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erwärmt das Gemenge mit 5 Teilen Wasser sehr gelinde in einem Kölbchen, verschliesst dieses leicht und beobachtet den Geruch nach dem Erkalten: $C^9H^8O^2 + 4O = OH^2 + 2CO^2 + C^6H^5CHO$

Zimtsäure. Bittermandelöl.

Da das Moleculargewicht der Zimtsäure = 148 erheblich grösser ist, als dasjenige der Benzoësäure (122), so kann auch ein vergleichender Sättigungsversuch mit titrirter Ätzlauge über die Reinheit der Säure belehren.

Die aus Toluol (Seite 348) gewonnene Benzoësäure kann mit *chlorhaltigen Producten* verunreinigt sein. Löst man eine solche Säure in 30 Teilen Weingeist, so darf ein Tropfen Zehntel-Normalsilberlösung darin keine Trübung hervorrufen. Allerdings könnte auch Chlorbenzoësäure, $C^6H^4Cl.COOH$, vorhanden sein, deren Chlorgehalt erst dann vermittelst Silber zu erkennen ist, nachdem man das Chlor durch Schmelzung der zu prüfenden Säure mit Natriumnitrat in Chlornatrium verwandelt hat.

Geschichte. In der mittelalterlichen Pharmacie wurden die verschiedensten Substanzen der trockenen Destillation unterworfen, um sogenannte flüchtige Öle zu gewinnen. Bei einer solchen Gelegenheit bemerkte schon 1556 der Astrolog Michael Nostradamus die Sublimation von Benzoësäure, welche sehr bestimmt von Blaise de Vigenère († 1596) als „*aiguilles et filaments*“ beschrieben wurde. Wahrscheinlich bereitete man die Säure dann sehr bald auch besonders; 1629 wurde sie als *Flores Benzoës* in deutschen Apotheken gehalten und Turquet de Mayerne gab um diese Zeit eine Anleitung zur Sublimation von Benzoësäure, indem er das Harz mit Sand vermischt in einem eisernen Topfe mit übergestülpter Papiertüte oder in einer Glasretorte erhitzen lehrte.

HAGENDORN in Görlitz stellte sie 1671 zuerst auf nassem Wege dar, indem er die weingeistige Auflösung des Benzoëharzes mit Wasser fällte („Lac virginis"). 1675 machte LEMERY auf die saure Natur des Präparates aufmerksam und 1775 lehrte SCHEELE die Säure vermittelst Kalk auszuziehen und durch Salzsäure abzuscheiden.

1832 wurde die Zusammensetzung der Benzoësäure durch LIEBIG und WÖHLER festgestellt.

FOURCROY und VAUQUELIN entdeckten 1799 die Hippursäure und hielten sie für Benzoësäure; LIEBIG erkannte 1830 ihre Eigentümlichkeit.

§ 260. Gerbsäure. Gallusgerbsäure. — Acidum tannicum.

Vorkommen. In den Galläpfeln jüngerer Triebe der orientalischen Eiche *Quercus lusitanica* WEBB, var. *infectoria*, bildet sich die gleiche Gerbsäure, welche in China und Japan in einem entsprechenden Gebilde auf den Blattstielen von *Rhus semialata* MURRAY entsteht. In *Rhus coriaria*, deren Blätter und Zweigspitzen im Gebiete der Mittelmeerflora unter dem Namen Gerber-Sumach gesammelt und vielfach auch zum Färben verwendet werden, findet sich die gleiche Gerbsäure, sonst aber ist diese *Gallusgerbsäure* nicht allgemeiner verbreitet.

Bildung. Die krystallisirbare Chebulasäure, welche aus den Myrobalanen, den Früchten der indischen *Terminalia Chebula* RETZIUS, erhalten wird, soll durch Wasser unter höherem Drucke in 2 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Gerbsäure gespalten werden können.

Darstellung. Als zweckmässigster Rohstoff dienen die eben genannten chinesischen (oder japanischen) Gallen, welche reichlich bis 60 pC Gerbsäure liefern. Man schliesst dieselben fein gepulvert mit Wasser in Trommeln auf, welche in rascher Umdrehung begriffen sind, und bringt anfangs nur einen Teil der Gerbsäure durch eine unzulängliche Menge Äther in Lösung. Diese liefert beim Abdampfen die schönste Ware, denn die

folgenden, mit mehr Äther erhaltenen Auszüge geben schon eine durch Fett und Chlorophyll verunreinigte Säure, welche gereinigt werden muss. Die Chemische Fabrik auf Actien (vormals E. SCHERING) in Berlin, welche ohne Zweifel die weitaus grössten Mengen Tannin in den Handel bringt, stellt demgemäss 3 Sorten desselben dar, von welchen nur die erste zu pharmaceutischen Zwecken dient.

Zusammensetzung.

$C^6H^2{<}^{(OH)^2}_{COOH}$	14 C	168	52.2
$O{<}^{C^6H^2{<}^{(OH)^2}_{COOH}}$	10 H	10	3.1
	9 O	144	44.7
	oder $C^{14}H^{10}O^9$	322	100.0

Diese Structurformel darf noch nicht als sicher festgestellt erachtet werden. Es ist unmöglich, irgend ein gut characterisirtes Salz der Säure darzustellen. Ausser den Wasserstoffatomen der beiden, in obiger Formel angenommenen Carboxylgruppen können auch noch die 4 Wasserstoffatome der Hydroxyle durch Metalle, z. B. durch Blei, ersetzt werden.

Eigenschaften. Die schönste Gerbsäure besteht aus weissen, glänzenden, sehr leichten Schuppen, welche aber keineswegs krystallinisch sind; am Lichte werden sie gelblich.

Lackmus wird durch Gerbsäure gerötet; sie löst sich bei 15° in 5 Teilen Wasser, 8 Glycerin (1.230 sp. Gew.) und in 2 Teilen Weingeist (0.830 sp. Gew.); in Äther nur, insofern er Wasser oder Alcohol enthält. Dagegen wird die Säure sehr reichlich von Essigäther (§ 178) aufgenommen.

In wasserfreiem und alcoholfreiem Äther, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und den flüssigen Ethanen (§ 173), in ätherischen Ölen, ist die Gerbsäure nicht löslich; unter den letzteren jedoch bildet das Bittermandelöl eine Ausnahme, indem es Gerbsäure zu lösen vermag.

Die wässerige Lösung schmeckt stark zusammenziehend; mit sehr verdünnten alkalischen Auflösungen färbt sie sich an der Luft bald grün.

Die Gallusgerbsäure, wie übrigens auch andere mit ihr verwandte Verbindungen, sind sehr wenig löslich in Wasser,

welches erhebliche Mengen von Mineralsäuren oder von leicht löslichen Salzen der Alkalimetalle enthält; in Gerbsäurelösungen entstehen daher sehr reichliche Ausscheidungen der Säure, wenn man z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Chlornatrium, Natriumnitrat, Kaliumacetat, Chlorammonium, Ammoniumphosphat zumischt.

Kalkwasser und Barytwasser rufen in der Gerbsäurelösung weisse Niederschläge hervor, welche sich sehr bald blau bis grün färben. Ebenso entstehen Niederschläge, wenn man Gerbsäurelösung mit den Salzen der Schwermetalle oder der Alkaloïde zusammenbringt. Die hierbei gebildeten Verbindungen, Tannate, sind niemals krystallisirt; manche werden von einem Überschusse der Gerbsäure oder auch nur durch Erwärmung wieder aufgelöst.

Frische, verdünnte Auflösungen von Eisenvitriol und von Gerbsäure in luftfreiem Wasser mischen sich ohne Veränderung, aber sehr bald tritt violette Färbung ein und allmählich entsteht ein blauschwarzer Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit sehr lange schwebend erhält (Tinte). Setzt man dem Gemische von Eisenvitriol und Gerbsäure essigsaures Natrium zu, so entsteht eine sehr starke, violette Fällung und die Flüssigkeit klärt und entfärbt sich.

Mit verdünnten Ferrisalzen gibt Gerbsäurelösung eine schön blaue, klare Flüssigkeit, welche sich rasch grünlich färbt und einen Niederschlag fallen lässt; das Eisenoxydsalz wird gleichzeitig zu Oxydulsalz reducirt. Alle diese Reactionen lassen die Gerbsäure, ganz besonders in alkalischer Lösung, als eine sauerstoffbegierige Substanz erkennen.

Die in Wasser löslichen Salze der Vanadsäure sind die einzigen Metallverbindungen, welche ausser den Ferrisalzen mit Gerbsäure dunkel gefärbte Lösungen und Niederschläge geben; letztere entstehen selbst in concentrirten Vanadlösungen nicht sogleich und sehen blauschwarz oder braun aus.

Auflösungen von Stärkemehl, Eiweiss, Alkaloïden, Leim werden durch Gerbsäurelösung gefällt. Der letztere Niederschlag widersteht der Fäulnis nicht; die Gerbsäure der

Gallen ist in der That nicht brauchbar zur Darstellung von Leder.

1 Teil gepulvertes Jod gibt mit einer Lösung von 7 Teilen Gerbsäure in 50 Wasser eine trübe, rotbraune Flüssigkeit, welche ohne Abscheidung von Jod verdünnt werden kann und in Stärkemehllösungen keinen blauen Niederschlag hervorruft.

Setzt man einer selbst sehr verdünnten, wässerigen Auflösung der Gerbsäure Chlorwasser, Bromdampf oder Jodwasser und hierauf ein wenig Ammoniak oder Boraxlösung zu, so nimmt die Flüssigkeit vorübergehend prächtig rote Farbe an. Höchst verdünnte Gerbsäurelösung mit Jodwasser versetzt, bis sie eben rot wird, geht in Blau über, wenn man Kalkwasser zugibt. Brom erzeugt in der Gallusgerbsäurelösung keinen Niederschlag, wohl aber in den Lösungen mancher Gerbsäuren von anderer Abstammung.

Prüfung. Beim Verbrennen der Gerbsäure, das z. B. bei Anwendung von 5 Decigrammen in offener Schale ziemlich rasch erfolgt, darf kein wägbarer Rückstand bleiben; eine geringe Spur Asche hinterlassen fast alle Sorten Säure.

Die wässerige Lösung muss fast klar und farblos sein und darf durch Alcohol nicht getrübt werden, auch nicht nach Zusatz von Äther. Wasserfreier Äther wirkt nicht auf trockene Gerbsäure; fügt man wenig Wasser zu, so trennt sich der Äther von der wässerigen Säurelösung.

Acidimetrische Bestimmung der Gerbsäure ist nicht ausführbar, weil sie sich in Gegenwart von Alkalien, selbst von Bicarbonaten, unter starker Färbung sofort verändert.

Zersetzungen der Gerbsäure. In Wasser gelöste oder auch nur damit befeuchtete Gerbsäure, besonders die weniger reine, geht leicht in *Gallussäure* über; durch gelinde Erwärmung, Gegenwart von Alkalien oder Säuren wird diese Veränderung befördert. Besonders vollständig, wenn auch nur langsam, tritt sie ein, wenn man gepulverte Galläpfel bei 20° bis 30° mit Wasser zum Brei angerührt stehen lässt. Die Mischung wird durch gelegentliches Nachgiessen

von Wasser in gleicher Consistenz erhalten, bis nach einigen Wochen die abfiltrirte Flüssigkeit in kochsalzhaltiger Leimlösung keinen bedeutenden Niederschlag mehr erzeugt. Kocht man nun mit dem achtfachen Gewichte Wasser und colirt, so krystallisirt beim Erkalten schon ziemlich reine Gallussäure, meist über 30 pC der Galläpfel betragend, aus.

Die Gallussäure, $C^6H^2(OH)^3COOH$, ist ein Benzolderivat und die Gerbsäure kann als ein Anhydrid der letzteren, als eine *Digallussäure*, aufgefasst werden:

$$2\,C^7H^6O^5 = OH^2 + C^{14}H^{10}O^9$$

Gallussäure. Gerbsäure.

Es scheint jedoch, dass diese Digallussäure mit Zucker gepaart erst die gewöhnliche Gerbsäure, das Tannin der Galläpfel, darstellt. Die Zersetzung der Gerbsäure beginnt in der That durch Zuckerabspaltung, wenigstens ist die Gallussäure bei ihrer Darstellung aus den Gallen von Zucker begleitet.

In wässeriger Tinctur der Galläpfel geht die Gerbsäure bei Luftzutritt in *Ellagsäure*, $C^{14}H^8O^9$, über, welche sich in krystallinischen Krusten absetzt. Gallussäure zerfällt von 210° an, abgesehen von anderen in geringerer Menge entstehenden Körpern, in Kohlendioxyd und *Pyrogallol* (Pyrogallussäure) (siehe § 256, S. 331): $C^7H^6O^5 = CO^2 + C^6H^3(OH)^3$.

Andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren unterscheiden sich von der Gallusgerbsäure dadurch, dass sie mit verdünnten Auflösungen von Ferrisalzen grüne Lösungen oder Niederschläge und bei der trockenen Destillation nicht Trihydroxybenzol, sondern *Pyrocatechin*, $C^6H^4(OH)^2$, eines der drei Dihydroxybenzole, liefern. Obwohl erst bei 240° siedend, geht dasselbe doch mit Wasserdämpfen sehr leicht in genügender Menge über, um mit verdünntem Eisenchloride nachgewiesen werden zu können.

Dergleichen *eisengrünende Gerbstoffe* kommen z. B. vor in der Eichenrinde, in den Chinarinden, in der Rhabarber, der Ratanhia, in manchen Pflanzen begleitet von *eisenbläuendem* Gerbstoffe. In vielen Fällen, z. B. in der Granatwurzel, in den Blättern

von Arctostaphylos Uva ursi, in den Mandelschalen, scheint nur eisenbläuender Gerbstoff (Gallusgerbsäure?) enthalten zu sein. — Wie die eisengrünenden Gerbstoffe verhalten sich auch Catechu und Kino zu Eisen.

Geschichte. Die Reaction der Gerbsäure, d. h. des Galläpfelauszuges, auf Eisenlösung, war im Altertume wohlbekannt und wurde z. B. von PLINIUS schon benutzt, um Eisen in Kupfervitriol (Chalcanthum) zu erkennen.

Die Säure der Gallen wurde 1798 durch DEYEUX und 1795 genauer durch SÉGUIN als eigentümliche Verbindung erkannt; ihre Beziehungen zur Gallussäure sind 1852 durch STRECKER und 1872 durch H. SCHIFF erläutert worden.

XXXVI. Gruppe des Naphtalins.

§ 261. Naphtalin.

Vorkommen. Bildung. Unter den Bestandteilen des Erdöles von Rangun in Birma (Hinterindien) ist auch Naphtalin nachgewiesen worden. Es tritt sehr gewöhnlich auf, wenn organische Verbindungen der Glühhitze unterworfen werden, daher man es namentlich im Teere der Steinkohlen trifft.

Darstellung. Das Naphtalin krystallisirt bei längerem Stehen der Öle, welche in der Glühhitze aus jenem Teere destillirt werden; man erhält daraus bis 6 pC Naphtalin (bezogen auf den Teer), welches man zunächst presst, um es zu reinigen. Hierauf schmelzt man es und entzieht ihm vermittelst Natronlauge die Phenole, sowie ferner durch Waschen mit zweckmässig verdünnter Schwefelsäure die Basen. Endlich wird das mit Wasser gewaschene und auf 100° erwärmte Naphtalin über freiem Feuer destillirt und zwischen 210° und 230° aufgefangen oder aus dem Schmelzkessel sublimirt; die

Dämpfe verdichten sich in einem weiten Raume zu weissen Flocken.

Zusammensetzung.	10 C	20	193.75
	8 H	8	6.25
		128	100.00

Eigenschaften. Das Naphtalin wird durch Sublimation und durch Krystallisation aus Alcohol in grossen, dünnen Tafeln des monoklinen Systemes erhalten. Es besitzt einen sehr eigentümlichen, stark aromatischen Geruch und Geschmack. Schmelzpunct 80°, Siedepunct 217°; das Naphtalin verdampft aber schon bei 15° allmählich, sehr leicht mit Wasserdämpfen oder mit Alcohol.

In Wasser ist dasselbe auch bei Siedehitze wenig löslich; geschmolzenes Naphtalin schwimmt auf Wasser. Letzteres besitzt nach dem Erkalten und Filtriren kaum einen Geschmack. Das Naphtalin ist dagegen reichlich löslich in Äther, Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowie in Kohlenwasserstoffen des Petroleums, auch in warmem Paraffinum liquidum.

Wenn man 9 Teile Naphtalin und 16 Teile Trinitrophenol (Picrinsäure, § 252, S. 320) in 80 Teilen heissen Weingeistes von 0.830 sp. Gew. auflöst, so krystallisiren beim Erkalten goldgelbe Nadeln, $C^{10}H^8.C^6H^2(NO^2)^3OH$, heraus, welche bei 149° schmelzen (Trinitrophenol bei 122°.5) und von warmer Schwefelsäure (1.840 sp. Gew.) ziemlich spärlich zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit gelöst werden. — Ähnliche Verbindungen liefern auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. das Phenanthrēn und das Anthracēn, beide $= C^{14}H^{10}$, mit dem Trinitrophenol.

Durch Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) wird das Naphtalin selbst bei Wasserbadwärme nicht gefärbt.

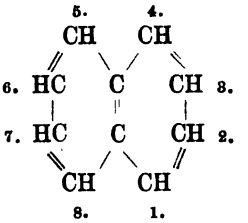
Mit mässig verdünnter Salpetersäure erhitzt, liefert das Naphtalin Ortho-Phtalsäure, $C^6H^4(COOH)^2$, ebenso wenn es, in Eisessig gelöst, vermittelst concentrirter Chromsäure oxydirt wird; doch entsteht hierbei auch α-Naphtochinon, $C^8H^4\begin{cases}CO=CH\\ \quad|\qquad\;\;|\\ CO=CH\end{cases}$.

Die von der ebengenannten Orthophtalsäure sehr wesentlich

abweichende Metaphtalsäure oder Isophtalsäure von gleicher procentischer Zusammensetzung wird bei jener Oxydation des Naphtalins nicht erhalten, sondern durch Behandlung des Meta-Xylols, $C^6H^4(CH^3)^2$, mit Chromsäure und noch auf andere Weise.

Durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf das Naphtalin entsteht ausser Phtalsäure auch Dinaphtyl, $(C^{10}H^7)^2$.

Das Verhalten des Naphtalins erklärt sich durch die Annahme, dass es aus zwei Benzolgruppen (S. 311, § 251) bestehe, welchen 2 Kohlenstoffatome gemeinschaftlich angehören:



Aus dieser Formel geht hervor, dass die Wasserstoffatome in 1. 4. 5. 8 gleichgestellt sind und ebenso diejenigen in 2. 3. 6. 7. Tritt ein Atom eines anderen Elementes oder eine einwertige Gruppe von Atomen an Stelle eines Wasserstoffatomes, so erhält man das gleiche Derivat, wenn die Substitution in 1. 4. 5 oder 8 stattgefunden hat, aber durch eine in 2. 3. 6. 7 erfolgte Substitution werden zwar ebenfalls unter sich gleiche, aber von den zuerstgenannten verschiedene Derivate gebildet. Im α-Naphtol ist anzunehmen, dass die Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes in 1. 4. 5 oder 8 sitzt, im Isonaphtol oder β-Naphtol aber ein H aus 2. 3. 6. 7 ersetzt.

Mit Schwefelsäure verbindet sich das Naphtalin zu Sulfonsäuren (siehe S. 320 und 323).

Geschichte. Die Zusammensetzung des 1820 durch GARDEN im Steinkohlenteer aufgefundenen Naphtalins wurde 1826 durch FARADAY ermittelt; LAURENT untersuchte seit 1833 eine grosse Anzahl Derivate des Naphtalins.

§ 262. Naphtol.

Darstellung. Wenn man 5 Teile Naphtalin mit 4 Teilen Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) 8 Stunden lang auf 160° erhitzt, so bildet sich Isonaphtalinsulfonsäure (β-Naphtalinsulfonsäure), $C^{10}H^7.SO^2.OH$, welche man mit Kalk sättigt, um das Calciumsalz behufs weiterer Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisiren zu können. Dasselbe ist schwerer löslich, als das Calciumsalz der α-Naphtalinsulfonsäure, welche sich übrigens vorzugsweise in niedrigerer Temperatur bildet. Aus dem Calciumsalze der Isonaphtalinsulfonsäure wird vermittelst Soda das Natriumsalz dargestellt und dieses mit dem doppelten Gewichte Ätznatron und sehr wenig Wasser auf 300° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure zersetzt, worauf das Naphtol (β-Naphtol oder *Isonaphtol*) herausfällt und aus Äther, Alcohol oder Benzol umkrystallisirt werden kann.

Zusammensetzung: $C^{10}H^7(OH)$ oder $C^6H^4\begin{cases}CH.C(OH)\\CH.CH\end{cases}$.

Eigenschaften. Die Industrie pflegt dieses Naphtol in weissen Blättchen zu liefern; aus Schwefelkohlenstoff anschiessend, krystallisirt es in dünnen, harten Tafeln des monosymmetrischen Systemes, welche bei 123° schmelzen und bei 286° destilliren. Aus offener Schale verdampft das β-Naphtol bei Wasserbadwärme nicht rasch, wird aber leicht von Wasserdämpfen fortgeführt. Bei längerem Verweilen im Wasserbade sublimirt es in schiefwinkeligen Blättern.

Schüttelt man das Isonaphtol mit Wasser, so zeigt das Filtrat auf Zusatz von Ammoniak eine schön violette Fluorescenz.

Das Naphtol riecht sehr schwach aromatisch; sein brennender Geschmack ist nicht andauernd.

Es löst sich in 76 Teilen siedenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten wieder grösstenteils in glänzenden Blättern heraus. Schüttelt man das Isonaphtol anhaltend mit Wasser von 15°, so enthält letzteres 1 Teil des Naphtols in ungefähr

1000 Teilen; diese Flüssigkeit schmeckt kräftig aromatisch. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird das Isonaphtol braun.

Bleiacetat oder rotes Kaliumchromat rufen in der wässerigen Lösung des Isonaphtols keine Veränderungen hervor; seine weingeistige Auflösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid grün.

50 Teile Ammoniak von 0.960 sp. Gew. nehmen bei 15° 1 Teil Isonaphtol auf und lassen es auf Zusatz von Säuren wieder fallen. Bleibt die ammoniakalische Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich ein brauner Absatz aus.

Von Äther, Alcohol, Benzol, Chloroform wird das Isonaphtol sehr reichlich aufgelöst; aus Schwefelkohlenstoff, welcher ein geringeres Lösungsvermögen äussert, schiesst das Isonaphtol in kleinen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen an.

Von flüssigen Paraffinen wird es selbst in der Wärme nur spärlich gelöst.

Chlorwasser erzeugt in der Wasserlösung des Isonaphtols eine starke weisse Trübung, welche auf Zusatz von Ammoniak verschwindet, indem die Mischung grüne, allmählich in braun übergehende Farbe annimmt und braune Flocken fallen lässt; Brom verhält sich ähnlich.

Tropft man Eisenchlorid (1.28 sp. Gew.) zu der bei 15° gesättigten, wässerigen Isonaphtollösung, so wird sie grünlich, nach 5 Minuten erscheint eine weisse Trübung, und nach 2 Stunden klärt sich die Flüssigkeit, indem zierliche, weisse Krystallgruppen von β-Dinaphtol anschiessen: $2\,C^{10}H^{7}(OH) = 2\,H + C^{20}H^{12}(OH)^{2}$; der Wasserstoff wird verbraucht zur Reduction des Ferrisalzes, welches in Ferrochlorid übergeht. Das getrocknete *Isodinaphtol* oder β-Dinaphtol löst sich reichlich in warmem Chloroform und gibt beim Erkalten sehr schöne, grosse Krystalltafeln.

Dinaphtol

Das mit dem Isonaphtole isomere *α-Naphtol* schmelzt schon bei 94°, krystallisirt aus siedendem Wasser in sehr langen, weichen, federartigen Nadeln, nicht in Blättern, aus Schwefel-

kohlenstoff in schönen, grossen Prismen. Auf Zusatz von Ammoniak wird die Wasserlösung gelb, aber nicht fluorescirend. Folgende Reactionen sind ferner geeignet, das α-Naphtol von dem Isonaphtole zu unterscheiden. Rotes Kaliumchromat erzeugt in der wässerigen Lösung des α-Naphtols eine Trübung und nach und nach einen braunen Absatz. Durch Eisenchlorid entsteht ein weisser, von unten her allmählich in violett übergehender, amorpher Niederschlag von *α-Dinaphtol*, welcher sich nach dem Trocknen nicht aus Chloroform krystallisirt erhalten lässt, da er sich darin allzuwenig auflöst. Auch aus Weingeist (0.880 sp. Gew.) erhält man das α-Dinaphtol nur in federartigen Krystallen.

Mit der weingeistigen Auflösung des α-Naphtols gibt Eisenchlorid einen dunkelvioletten Niederschlag. Der in der wässerigen Lösung des α-Naphtols auf Zusatz von Brom ausgeschiedene Absatz löst sich in Ammoniak mit schön violetter Farbe auf.

Am auffallendsten unterscheiden sich die beiden Naphtole, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid so behandelt, wie bei Thymol, § 257, S. 334, angeführt ist. Das Isonaphtol gibt alsdann eine braunviolette, das α-Naphtol eine prachtvoll grüne Mischung.

Zu Chloroform verhalten sich beide Naphtole, wie § 190, S. 100 angegeben.

Die Naphtole sind die Phenole des Naphtalins (siehe dieses, § 261, S. 360).

Geschichte. Das 1869 von SCHÄFFER dargestellte Isonaphtol wurde 1881 von KAPOSI zu der Behandlung von Hautkrankheiten in die medicinische Praxis eingeführt; es wirkt in ähnlicher Weise desinficirend, wie das Phenol, vor welchem es den Vorteil eines sehr schwachen Geruches voraus hat, doch ebenfalls giftig ist.

In der Industrie dient besonders das Isonaphtol zur Darstellung schöner Farbstoffe.

§ 263. Santonin.

Vorkommen. Das Santonin findet sich in jenen Blüten einer *Artemisia*-Art (A. maritima L., Var. Stechmanniana BESSER, auch als Artemisia pauciflora WEBER oder A. Cina BERG bezeichnet) der Kirgisensteppe, welche, vor völliger Entwickelung gesammelt, unter dem Namen Wurmsamen in den Handel gelangen. Nach dem Aufblühen verschwindet das Santonin aus der Pflanze. Unter den übrigen anderthalb hundert Arten Artemisia ist A. gallica WILLDENOW die einzige, in welcher (1885) Santonin nachgewiesen worden ist.

Die *Darstellung* desselben gründet sich auf die Löslichkeit seines Calciumsalzes in verdünntem Weingeiste; es bedarf bei 15° nahezu 100 Teile Weingeist von 0.895 sp. Gew., ist aber in der Wärme viel reichlicher löslich. Von Wasser, wie auch von absolutem Alcohole wird das santoninsaure Calcium weniger reichlich aufgenommen.

Man kocht 20 Teile Wurmsamen, zweckmässigerweise zuerst von dem ätherischen Öle befreit, und 7 Teile Kalk, den man zuvor löscht, mit 40 Teilen Weingeist (0.880 sp. Gew.) und 40 Teilen Wasser aus und wiederholt diese Behandlung noch zweimal, destillirt hierauf den Alcohol von den colirten Flüssigkeiten ab und concentrirt sie auf 50 Teile.

Bei allmählichem Zusatze von Salzsäure scheidet sich dunkel gefärbtes Harz aus, welches man abschöpft, worauf das zuletzt schwach übersättigte Filtrat nach einigen Tagen in der Kälte Santonin auskrystallisiren lässt. Dieses wird mit warmem Wasser zerrieben, abfiltrirt, mit dem zehnfachen Gewichte Weingeist und etwas Kohle digerirt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten schiesst das meiste Santonin, höchstens gegen $2^1/_2$ pC des Wurmsamens betragend, an.

Dasselbe wurde sonst in einigen deutschen Fabriken, sowie auch in Edinburg und in New York dargestellt. Seit 1883 wird es jedoch auch von einer Fabrik in Orenburg, süd-

lich vom Ural, hergestellt und 1884 ist eine solche noch weiter östlich ($69^1/_2{}^0$ östl. von Greenwich), nach Tschimkent, Provinz Taschkent, vorgeschoben worden, um den Wurmsamen sogleich an Ort und Stelle zu verarbeiten. Die Gesamtmenge des im Jahre 1886 dort dargestellten Santonins hat sich auf 40 000 kg belaufen.

Um das *Santonin quantitativ* zu bestimmen, kocht man 25 g Wurmsamen mit 5 g Calciumhydroxyd und einer angemessenen Menge verdünnten Weingeistes (0.935 sp. Gew. bei 15^0) aus und wiederholt diese Behandlung noch viermal, doch ohne erneuten Zusatz von Kalk. Nachdem der Alcohol aus der gesamten Flüssigkeit grösstenteils abdestillirt worden ist, leitet man Kohlendioxyd durch dieselbe, filtrirt den Niederschlag ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein, indem man Thierkohle zusetzt. Den Rückstand kocht man mit Weingeist von 0.935 sp. Gew. aus, filtrirt bei Siedehitze und erhält aus dem Filtrate durch freiwillige Verdunstung, schliesslich durch Eintrocknen bei 100^0, das Santonin im Betrage von $1^3/_4$ bis $2^1/_4$ pC der luftrockenen Droge.

Zusammensetzung.			
	15 C	180	73.2
	18 H	18	7.3
	3 O	48	19.5
	$C^{15}H^{18}O^3$	246	100.0

Die Structur des Santonins ist trotz der sehr zahlreichen daraus dargestellten Derivate noch nicht aufgeklärt. Aller Wahrscheinlichkeit nach steht es in Beziehung zum Naphtalin.

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, bitter schmeckende, dem rhombischen Systeme angehörige, meist rechtwinkelige Tafeln von 1.247 sp. Gew., welche bei 170^0 schmelzen und alsbald, doch nur bei kleinen Mengen ohne Zersetzung, zu sublimiren beginnen. Geschmolzenes Santonin erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, welche bei leisester Berührung mit Flüssigkeiten, welche Santonin unverändert aufzulösen vermögen, wieder krystallisirt; auch längere Erwärmung auf 50^0 leitet die Krystallisation wieder ein.

Verdunstung in Formen des rhombischen Systemes heraus, welche am Lichte längere Zeit farblos bleiben.

Das Santonin ist das Anhydrid der Santoninsäure; wenn caustisches Alkali mit dem ersteren digerirt wird, oder wenn man Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat mit Santonin und verdünntem Weingeiste kocht, so entsteht Santoninsäure-Salz. Wirken aber ätzende Alkalien anhaltend bei Siedehitze, so wird OH^2 kräftiger gebunden und *Santonsäure*-Salz gebildet. Kocht man z. B. Santonin einige Stunden mit Natronlauge, so fällt auf Zusatz von Salzsäure *Santonsäure* von derselben Zusammensetzung, wie die Santoninsäure, heraus. Die erstere kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden und ist selbst bei 160° unveränderlich, geht nicht wieder in Santonin über und ist in alcoholischem Kali ohne Färbung löslich, während sich die Santoninsäure gelbrot färbt. Mit Essigsäure-Anhydrid liefert die Santonsäure die Verbindung $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^4$.

Santonsäure bildet sich auch, wenn Santonin vorsichtig sublimirt, die amorphe Masse in Alcohol gelöst und in Wasser gegossen wird. Die hierbei auftretenden Öltropfen krystallisiren nach einigen Tagen zu Santonsäure, nicht Santoninsäure. Die Flüssigkeit enthält gleichzeitig Ameisensäure.

Eine dritte Säure, $C^{15}H^{20}O^4$, die *Metasantoninsäure*, bildet sich, wenn man das Isosantonin (Seite 366) mit Natriumcarbonat kocht.

Lässt man Natriumamalgam auf Natriumsantonat einwirken, so entsteht *Hydrosantonsäure*, $C^{15}H^{22}O^4$.

Das Santonin dürfte wohl in Beziehung stehen zu dem in der Alantwurzel vorkommenden Alantsäure-Anhydrid, $C^{15}H^{20}O^2$, welches in Berührung mit wässerigen Alkalien in Alantsäure, $C^{15}H^{22}O^3$, übergeht, aber, aus den Salzen abgeschieden, wieder sehr leicht OH^2 verliert.

Darstellung. 5 Teile Santonin werden mit 4 Teilen fein zerriebenem Natriumcarbonate (Soda), 60 Teilen Weingeist von 0.88 sp. Gew. und 20 Teilen Wasser einen Tag lang oder solange gekocht, bis die anfangs abwechselnd schön rote oder

gelbe Flüssigkeit sich wieder entfärbt und eine Probe derselben nach dem Verdunsten des Weingeistes durch Zusatz von viel Wasser nicht getrübt wird. Nach dem Filtriren liefert die Auflösung beim Erkalten, nötigenfalls weiter concentrirt, Krystalle des Santoninsäuresalzes. Man überzeugt sich durch Kochen des übrig gebliebenen Natriumcarbonates mit absolutem Alcohol, dass demselben kein Santonin mehr beigemengt ist.

Wenn man 5 Teile Santonin mit 3 Teilen Natronlauge von 1.388 sp. Gew. und 5 Teilen Wasser bei 75° digerirt, so entsteht ebenfalls santoninsaures Natrium, zugleich aber auch leicht etwas Santonsäure-Salz.

Zusammensetzung.

Bei 100° getrocknet:			Aus Wasser krystallisirt:		
15 C	180				
19 H	19				
4 O	64		$2\,C^{15}H^{19}O^4Na$	572	81.95
Na	23		$7\,OH^2$	126	18.05
$C^{15}H^{19}O^4Na$	286		$(C^{15}H^{19}O^4Na)^2 + 7\,OH^2$	698	100.00

Eigenschaften. Das wasserhaltige Salz bildet grosse Krystalle des rhombischen Systemes, welche sich in 3 Teilen kalten und $^1/_2$ Teile siedenden Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden, ziemlich bitter, nachträglich fast süss schmeckenden Flüssigkeit auflösen. Die Krystalle werden auch von 12 Teilen Weingeist von 0.884 sp. Gew. aufgenommen; beim Erwärmen mit Kali färbt sich diese Auflösung nicht rot. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird in der Wärme durch Weingeist das Salz $C^{15}H^{19}O^4Na + 2\,OH^2$ gefällt, ebenso durch Äther aus einer weingeistigen Lösung des gewöhnlichen Salzes.

Das letztere verwittert an trockener Luft oberflächlich; bei 100° verliert es sämtliche 18 pC Krystallwasser.

Die wässerige und alcoholische Auflösung des santoninsauren Natriums drehen die Polarisationsebene gleichviel, aber schwach nach links; weit stärker dreht letztere Lösung, wenn

sie angesäuert wird, weil Santonin sowohl, als Santoninsäure bedeutend stärkeres Rotationsvermögen besitzen.

Am Lichte wird das santoninsaure Natrium nur äusserst langsam gelblich; entwässertes Salz färbt sich bei 132° gelb, bei 142° unter Schmelzung schön rot, doch löst es sich dann in Wasser ohne Färbung und die Lösung hinterlässt beim Eindampfen wieder Santoninsäure-Salz.

Die entsprechenden Verbindungen des Ammoniums und Kaliums krystallisiren nicht, wohl aber das Quecksilberoxydulsalz.

Prüfung. Die Bestimmung des Wassergehaltes gewährt schon einen Anhaltspunct in betreff der richtigen Beschaffenheit des santoninsauren Natriums. Löst man es in gleichviel warmem Wasser und fällt durch verdünnte Salpetersäure die Santoninsäure aus, so verwandelt sie sich auf dem Filtrum in Santonin, welches 70.48 pC des mit 7 OH^2 krystallisirten Salzes beträgt und nach § 263 weiter zu untersuchen ist. Die ablaufende Flüssigkeit darf weder Salzsäure, noch Schwefelsäure enthalten.

Geschichte. Santoninsaures Natrium ist schon 1847 durch HELDT dargestellt worden, fand jedoch erst seit 1854 medicinische Verwendung.

XXXVII. Gruppe des Anthracēns.

§ 265. Chrysarobin.

Vorkommen. In grossen Canälen des Stammes der ostbrasilianischen Andira Araroba AGUIAR (Familie der Leguminosae) sammelt sich ein blassgelbes bis bräunliches Pulver an, welches als rohes Chrysarobin, *Ararobapulver* oder *Goapulver* bekannt ist.

Darstellung. Mittelst siedenden Benzols kann man demselben bis 80 pC reines Chrysarobin entziehen und dieses aus

Benzol oder Eisessig umkrystallisiren. Die verderbliche Wirkung auf die Augen, welche bei Verarbeitung grosser Mengen des Chrysarobins zu beobachten ist, scheint auf der Gegenwart eines noch nicht ermittelten Körpers zu beruhen.

Zusammensetzung $C^{30}H^{26}O^7$.

Eigenschaften. Das Chrysarobin krystallisirt in schön gelben, bei 178° schmelzenden Blättchen oder Nadeln, welche ziemlich reichlich von Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger von Äther oder Alcohol aufgenommen werden. Schüttelt man das Chrysarobin mit heissem Wasser, so erhält man ein sehr schwach braunrötlich gefärbtes, neutrales Filtrat, welches durch Eisenchlorid nicht verändert wird. Wenn man Ammoniak (0.96 sp. Gew.) mit Chrysarobin schüttelt, so nimmt ersteres im Laufe eines Tages allmählich schön carminrote Farbe an. In rauchender Salpetersäure löst sich dasselbe mit roter Farbe, welche auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak in violett übergeht. Concentrirte Schwefelsäure gibt mit dem Chrysarobin eine gelbe Lösung; seine alcoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schmutzig grünlich braun.

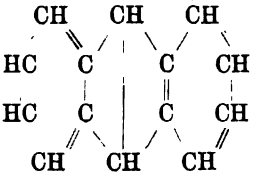
Mit Ätzlauge liefert das Chrysarobin eine rote, bei Verdünnung mit Wasser oder Weingeist grün fluorescirende Lösung. Wird erstere der Luft ausgesetzt, so nimmt sie Sauerstoff auf; durch Säuren wird aus dieser Auflösung Chrysophan abgeschieden: $C^{30}H^{26}O^7 + 4\,O = 3\,OH^2 + 2\,C^{15}H^{10}O^4$

Chrysophan.

Das *Chrysophan*, auch Chrysophansäure genannt, krystallisirt in gelben, dem Chrysarobin ähnlichen, bei 162° schmelzenden Blättchen, welche sich in Kalkwasser mit gelber Farbe lösen, während das Chrysarobin sich damit violett färbt. Auch gibt die Lösung des Chrysophans in rauchender Salpetersäure auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak keine violette Färbung.

Das Chrysarobin, wie das Chrysophan liefert beim Glühen mit Zinkstaub Methylanthracēn, $C^{14}H^9(CH^3)$, man wird daher beide von dem *Anthracēn*, $C^{14}H^{10}$, ableiten dürfen. Dieser Kohlenwasserstoff wird aus den hoch siedenden Anteilen des Steinkohlenteeres in weissen, blau fluorescirenden Blättern er-

halten, welche bei 213° schmelzen und bei 360° sieden. Die Constitution des Anthracēns lässt sich durch nachstehende Formel ausdrücken:



Demgemäs ist dem Chrysophan die Formel $C^{14}H^5\overset{CH^3}{\underset{(OH)^2}{}}O^2$ zuzuschreiben.

Im Steinkohlenteere kommt übrigens auch Methylanthracēn vor.

In dem rohen Chrysarobin oder Ararobapulver scheint noch ein besonders wirksamer Stoff enthalten zu sein, auf dessen Abwesenheit eine 1886 gelegentlich bemerkte Unwirksamkeit der Droge vermutlich beruht.

Geschichte. In Calcutta machte 1874 das, wie es scheint, aus Brasilien dorthin gelangte Chrysarobin unter dem Namen *Goapulver* als äusserliches Heilmittel bei Hautkrankheiten Aufsehen. 1875 erkannte man in dem in Brasilien ebenso gebrauchten Ararobapulver die gleiche Substanz.

Nachdem Rameiro A. Monteiro 1878 ermittelt hatte, dass das Ararobapulver sich in einem Baume aus dem Genus Andira, besonders in der Provinz Bahia, bilde, wurde derselbe 1879 von J. M. de Aguiar unter dem Namen Andira Araroba ausführlich beschrieben.

XXXVIII. Ätherische Öle.

§ 266. Übersicht.

Bildung. Als Beispiele der Entstehung riechender, destillirbarer Stoffe durch Spaltung organischer Verbindungen können

angeführt werden: das Auftreten des Bittermandelöles (§ 167, S. 10), des Senföles (§ 169, S. 18), sowie des Ericinols aus dem Ericolin, dem Bitterstoffe, welcher aus den Blättern der Ericaceen gewonnen wird. Auch der Bitterstoff des Calmus, das Acorin, kann in Zucker und in ätherisches Öl gespalten werden, ebenso das Menyanthin der Menyanthes trifoliata.

Vorkommen. Gewinnung. Das Aroma der Pflanzen ist in den meisten Fällen bedingt durch stark riechende, in denselben fertig gebildete Verbindungen, welche ätherische oder flüchtige Öle heissen, wenn sie flüssig sind und als Stearoptēne oder Campherarten bezeichnet werden, wenn sie in fester Form auftreten; letztere sind immer krystallisirbar, viele derselben allerdings geruchlos und geschmacklos.

Blätter, Rinden und Samen mancher Pflanzen aus den Familien der Pomeae und Pruneae (Amygdaleae), die an sich geruchlos sind, liefern, gehörig zerkleinert und in kaltem Wasser eingeweicht, bei der Destillation das als Kirschlorbeeröl und Bittermandelöl bezeichnete, stark riechende Gemenge von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff (Seite 10). — Der ebenfalls geruchlose Senfsame gibt das Senföl auch erst infolge einer Spaltung des Sinigrins. Es wäre also wohl gerechtfertigt, die beiden eben genannten Flüssigkeiten nicht als ätherische Öle gelten zu lassen.

Dieser bequeme Ausdruck ist einer scharfen Begrenzung nicht fähig; mit Ausnahme des Senföles sind auch wohl alle sogenannten ätherischen Öle Gemenge mehrerer Verbindungen. Bei manchen Pflanzen, z. B. bei Cinnamomum, bei Citrus-Arten, bei Abietineen, bei Labiaten, zeigen sich die Öle verschiedener Organe einer und derselben Pflanze nicht identisch.

Sehr vielen Ölen wird ziemlich übereinstimmend ein angenehmer *Geruch* zugeschrieben, doch ist derselbe bei einigen Ölen von derart, dass er wohl als widerlich bezeichnet werden darf. Pflanzen, welche beim Zerreiben der Blätter unangenehmen Geruch verbreiten, sind beispielsweise: mehrere Arten von Ferula, Melianthus, Eucalyptus pendula, Allium und

Umbellularia (Oreodaphne) californica. Viele Blüten, z. B. diejenigen von Ailantus glandulosa, Ceratonia Siliqua, Crataegus, sowie auch einige Holzarten, geben ebenfalls üble Gerüche aus.

Aus dem Gebiete der Kryptogamen, von denen nur sehr wenige aromatisch riechen, ist noch kein ätherisches Öl bekannt. Auch einzelne phanerogamische Familien, z. B. die Palmen, die Polygonaceae, Malvaceae, Gentianaceae, die Liguliflorae (Compositae), geben kein ätherisches Öl. Andere Familien dagegen sind auffallend durch ihren grossen Reichtum an Öl, so z. B. die Abietineae, die Zingiberaceae, Piperaceae, Myrtaceae, Lauraceae, Dipterocarpaceae, Rutaceae, Umbelliferae, Labiatae, einzelne Abteilungen der Compositae. Sehr grosse Mengen ätherischer Öle werden z. B. erzeugt durch die zahlreichen Eucalyptusbäume Australiens, auch durch die Aurantieen Südeuropas und Indiens.

Für einige weitverbreitete ölreiche Pflanzen ist nachgewiesen, dass der Süden weder die Menge noch die Feinheit des Öles im Vergleiche mit nordischen Standorten begünstigt.

Als Sitz des ätherischen Öles lassen sich gewöhnlich besondere Räume erkennen, welche in oder an den verschiedensten Organen der Pflanzen vorkommen. Während dergleichen Ölräume z. B. in den erstgenannten 8 Familien im inneren Zellgewebe liegen, erheben sie sich bei den Labiaten und manchen Compositen als sitzende oder gestielte Drüsen über die Epidermis.

In dem ziemlich ölreichen Gewebe des Sandelholzes (von Santalum album und anderen Arten) findet man keine besonderen Ölbehälter und in manchen Pflanzen, welche nur wenig Öl geben, wie z. B. in den Blüten von Rosa, Sambucus, Tilia, ist der Sitz des ätherischen Öles nicht nachgewiesen.

Die grössten Mengen ätherischer Öle gewähren die als Balsame und Terpenthine bekannten Gemenge von Harz und ätherischem Öle, auch die Gummiharze, z. B. Copaivabalsam, Gardschanbalsam, Lärchenterpenthin, Elemi, Galbanum. Sehr reichhaltig sind ferner die Gewürznelken, der Kümmel und andere

Früchte von Umbelliferen, die Fruchtschalen der Limonen. — Das Tierreich hat kein ätherisches Öl aufzuweisen.

Gewinnung. Obschon die *Siedepuncte* der hierher gehörigen Verbindungen (wenn man von dem S. 386, § 268 genannten Abietēn absieht) beträchtlich höher liegen als 100°, so gehen sie doch reichlich mit Wasserdämpfen über und werden meist durch Destillation mit Wasser erhalten. Nur bei den Früchten der Citrus-Arten zieht es die Praxis bisweilen vor, das ätherische Öl aus den besonderen Zellen, in denen es enthalten ist, durch gelinden Druck herauszupressen, indem durch die Destillation die Feinheit des Geruches schon beeinträchtigt wird.

Die Darstellung der Öle wird oft mit den allereinfachsten Vorrichtungen ausgeführt, wenn es sich um kleine Mengen handelt, oder da, wo man das betreffende Material sogleich an Ort und Stelle verarbeitet. So z. B. in Südfrankreich bei der Destillation von Lavandula, Rosmarinus, Thymus, oder am Balkan im Falle des Rosenöles; ebenso wird auf Formosa (§ 296) der Campher in höchst einfacher Weise gewonnen.

In den grossen Fabriken, wie z. B. in Leipzig, in Grasse und London, wird die Gewinnung der ätherischen Öle mit Hülfe gespannter Wasserdämpfe in grossartigem Masstabe unter Benutzung aller Erfindungen der Technik ausgeführt; neuerdings werden zugleich Vacuumapparate herbeigezogen, welche die Öle möglichst unverändert liefern.

Bei der Destillation der ätherischen Öle gehen bisweilen auch Fettsäuren mit über, so z. B. bei denjenigen der Lorbeeren, der Muscatnuss, der Iriswurzel, des spanischen Pfeffers, des Thees. Diese geringen Mengen solcher Säuren mögen wohl von Estern herrühren, sei es, dass in den in Arbeit genommenen Pflanzen vorhandene Fette durch das siedende Wasser zerlegt werden, sei es, dass es sich hierbei um Ester der Alcohole der Reihe $C^n H^{2n+2} O$ (§ 178) handle, welche mit den Ölen übergehen. Werden solche Ester im Laufe der Destillation oder Rectification zersetzt, so nimmt das betreffende, vorher

neutrale Öl saure Reaction an, so z. B. das Öl der Baldrianwurzel, des Pelargonium roseum u. s. f.

Sonst pflegen Säuren als Bestandteile ätherischer Öle infolge von späterer Oxydation an der Luft aufzutreten, am auffallendsten im Zimtöle, welches gelegentlich Zimtsäure absetzt. Das Benzaldehyd des Bittermandelöles (sofern man dieses zu den ätherischen Ölen zählen will) geht in Benzoësäure über (§ 259).

Den durch Pressung erhaltenen Ölen, wenigstens dem Bergamottöle, mischen sich geringe Mengen von Chlorophyll bei.

§ 267.

Eigenschaften. — *Geruch* und *Geschmack* der ätherischen Öle entsprechen dem Aroma der Pflanzen, aus welchen sie gewonnen wurden, doch häufig mit einigem Unterschiede.

Die Stearoptene sind *farblos*, ebenso die allermeisten flüssigen ätherischen Öle, jedoch zeigen sich sehr viele bei der ersten Abscheidung oder bei längerer Einwirkung der Luft unbestimmt gelblich, bräunlich oder tiefbraun und werden erst durch Rectification farblos erhalten. Manchen Ölen ist eine *bläulich grüne*, mehr oder weniger reine, oft durch braun verdeckte Färbung eigen. Derartige Öle geben z. B. *Artemisia Absinthium*, *Achillea Millefolium*, *Achillea moschata* WULFEN (das Ivakraut), der Wurzelstock von *Acorus Calamus*, die Blüten der *Anthemis nobilis*, Blüten und Wurzeln der *Arnica montana*, die Wurzel der *Artemisia vulgaris*, Wurzelstöcke von *Asarum canadense* und *A. europaeum*, die Früchte von *Carum Carvi*, die Rinde von *Croton Eluteria* BENNETT (Cascarillrinde).

Das in den Ericaceen vorkommende Ericolin und das Pinipikrin der Coniferen liefern durch Spaltung mit verdünnten Säuren Zucker und das grünblaue *Ericinol*, $C^{10}H^{16}O$, welches auch schon in den Blättern, z. B. von *Ledum palustre*, vorhanden ist.

Blaue Öle lassen sich ferner erhalten, wenn nachstehende Drogen oder die Öle derselben destillirt werden. Die Wurzel von *Ferula Sumbul* HOOKER (Euryangium), die Blüten von *Matricaria Chamomilla*, die Samen von *Nectandra Puchury* (Pichurimsamen), das Kraut von *Pelargonium roseum* (Geranium), von *Pogostemon Patschuli* PELLETIER, die Wurzel von *Valeriana officinalis*, die Früchte von *Laserpitium Siler* L., *Archangelica officinalis*, *Seseli tortuosum* L. und ohne Zweifel noch mancher anderer Umbelliferen. Die nordamericanische Steppen-Salbei, Prairie Sage (*Artemisia Ludoviciana* NUTTALL?), liefert ebenfalls ein höchst ausgezeichnetes, hierher gehöriges Öl.

Werden solche Öle der Destillation unterworfen, so erhält man anfangs farblose, dann bräunliche, endlich grünliche und später meist rein und satt blau gefärbte Anteile, welchen schliesslich oft wieder weniger gefärbte Tropfen folgen; auch das rein gelbe Öl der Asa foetida gibt einen blauen Anteil. Diese prachtvoll *blaue Farbe* bietet besonders, und zwar schon von vornherein, das Öl der Matricaria Chamomilla dar, weniger wohl das Öl der Wurzel von *Pimpinella nigra* WILLDENOW, ferner im höchsten Grade die durch trockene Destillation des Asafoetida-Harzes, des Galbanumharzes oder des Harzes der Sumbulwurzel zu gewinnenden empyreumatischen Öle. Vermutlich stimmen diese blauen Öle unter sich überein.

Einzelne *grüne* Öle verdanken ihre Färbung einem Gehalte an Chlorophyll; so besonders das Bergamotöl, welches durch Kali braun wird und bei der Rectification farblos übergeht. Die spectroscopische Prüfung, welche hier das Chlorophyll leicht erkennen lässt, zeigt auch in anderen Ölen einen Gehalt an einem ähnlichen Stoffe.

Von schön *gelber* Farbe ist das Curcumaöl.

Wenige ätherische Öle sind *fluorescirend*, so z. B. das Salviaöl, dasjenige von *Nigella damascena*, das Neroliöl, sowie der nicht mit Bisulfiten verbindbare Teil des Rautenöles. Die ausgezeichnetste *Fluorescenz* wird in Pfefferminzöl hervorgerufen, wenn man es mit Eisessig und Salpetersäure schüttelt

(§ 291). Bei der Rectification des Citronellaöles zeigt sich dieses in der Wärme, nicht in der Kälte, grünlichgrau fluorescirend.

Die ätherischen Öle sind in verschiedenem Grade *flüssig;* während die meisten sehr beweglich sind, zeichnen sich andere durch Dickflüssigkeit aus, besonders solche, deren Zusammensetzung aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formeln $C^{15}H^{24}$ oder $C^{20}H^{32}$, nicht durch $C^{10}H^{16}$, ausgedrückt werden muss, so z. B. Copaivabalsamöl, Cubebenöl, Pappelknospenöl, Pfefferöl, der specifisch leichtere Anteil des Nelkenöles, das Öl des Weihrauches und des weissen Sandelholzes. Auch die Rückstände, welche bei der Rectification der verschiedensten ätherischen Öle erhalten werden, sind meistens durch Dickflüssigkeit auffallend und scheinen durch Verdichtung mehrerer Molecüle, sogenannte Polymerisation, zu entstehen.

Die meisten ätherischen Öle greifen die Korkstöpsel an; bei der Reibung an den Glaswänden knirschen die ersteren in eigentümlicher Weise. Auch wird der Kork durch die ätherischen Öle infolge der durch ihren Einfluss eintretenden Bildung von Ozon auffallend gebleicht.

Das *specifische Gewicht* der so sehr zahlreichen Öle von der Zusammensetzung C^5H^8 und den Multipeln dieser Formel ist geringer als das des Wassers und schwankt zwischen 0.850 und 0.980. Von den in der Natur vorkommenden sauerstoffhaltigen Ölen besitzen einige wenige ein höheres specifisches Gewicht als das Wasser, z. B. das Öl von Asarum europaeum (1.018), das Nelkenöl, Zimtöl, das Safrol des Sassafrasholzes (1.114 bei 0^0, im flüssigen Zustande). Das Öl der Petersilienfrüchte teilt sich bei 15^0 in einen leichteren aufschwimmenden und einen in Wasser sinkenden Anteil von 1.114 sp. Gew. Das Öl der Arnicawurzel sinkt in Wasser von 0^0 bis 15^0 und schwimmt auf wärmerem Wasser. Auch die Öle des Hyssopus officinalis und der Mentha Pulegium sind schwerer als Wasser; ebenso ferner das Senföl (1.016 bis 1.022), Bittermandelöl (1.040 bis 1.070), Gaultheriaöl (1.173).

Sehr viele Öle sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit

sauerstoffhaltigen Anteilen; diesen letzteren kommt immer ein höheres specifisches Gewicht zu, dessen Ausmittelung von practischer Bedeutung ist, weil regelmässig die sauerstoffhaltigen Bestandteile die eigentlichen Träger der wertvollen Eigenschaften, namentlich des Geruches, der betreffenden Öle sind. Das Carvol ist der gewünschte Anteil des Kümmelöles, dessen sp. Gew. = 0.960; das an Menthol reichste, feinste Pfefferminzöl zeigt 0.920 sp. Gew. Indem die Industrie die Kohlenwasserstoffe der genannten Öle vorweg destillirt und beseitigt, verbessert sie die letzteren ganz wesentlich in betreff des Aromas und bereichert sie an den wertvollen Bestandteilen. Bei solchen Ölen gibt also geradezu das specifische Gewicht den Masstab zur Beurteilung; je mehr ein Kümmelöl sich der Zahl 0.960 oder ein Pfefferminzöl derjenigen von 0.920 nähert, desto feiner wird es sich erweisen.

Das specifische Gewicht des Camphers fällt bei 0° bis 6° fast genau mit dem des Wassers zusammen und ist bei Mitteltemperatur etwas geringer als dieses. Die übrigen festen ätherischen Öle (Stearoptēne) sind schwerer als das Wasser, Safrol, $C^{10}H^{10}O^2$, z. B., bei 6° = 1.245, ist wohl eines der schwersten.

Der *Schmelzpunct* der Stearoptēne ist sehr verschieden. Das Safrol schmilzt bei 9°, Menthol bei 42°, Thymol bei 44°, das Stearoptēn des Maticoöles bei 104°, gewöhnlicher Campher bei 175°, Borneocampher bei 198°.

Der *Siedepunct* einzelner Sorten Terpenthinöl liegt kaum höher als 156°, viele andere Öle von der gleichen Zusammensetzung sieden zwischen 160° und 180°, während die Öle von den Formeln $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$ bis gegen 300° erhitzt werden müssen, um zu vollem Sieden zu gelangen.

Der Siedepunct der sauerstoffhaltigen Öle und der Stearoptēne liegt höher als der der Öle $C^{10}H^{16}$, z. B. für Carvol bei 225°, Thymol 230°, gewöhnlichen Campher 204°, Menthol 212°, Borneocampher 216°, Safrol bei 233°. In derselben Art, wie das specifische Gewicht, kann daher auch die Siedetemperatur der ätherischen Öle zu ihrer Beurteilung

dienen. Je mehr z. B. der Beginn des Siedens bei einem rectificirten Kümmelöle sich dem Siedepuncte des Carvols (224°) nähert, desto feiner wird das Öl sich herausstellen. Allerdings ist zu beachten, dass manche Öle aber auch neben niedrig siedenden Terpenen hoch siedende Kohlenwasserstoffe, $C^{15}H^{24}$ oder $C^{20}C^{32}$, enthalten, so z. B. das Pfefferminzöl. Hier würden diese gerade umgekehrt durch Rectification zurückgehalten werden müssen.

Bei der Destillation ohne Wasser steigt der Siedepunct der ätherischen Öle in vielen Fällen; sie erleiden zum grossen Teil eine Verdichtung und der Geruch des Destillates sowohl als des Rückstandes pflegt verschieden zu sein von dem des ursprünglichen Öles.

Die nicht Sauerstoff enthaltenden ätherischen Öle besitzen mit wenigen Ausnahmen *Rotationsvermögen;* viele lenken die Polarisationsebene nach rechts, andere nach links ab. Sehr stark links dreht das französische Terpenthinöl und besonders auch das Öl der Krauseminze und der Zapfen von *Abies pectinata* DC., ferner das Öl des Patchulikrautes und das der Blätter von *Eucalyptus amygdalina* LABILL. Fast scheint es, als seien links drehende Öle in der Natur zahlreicher vorhanden als rechts drehende.

Nach rechts wird die Polarisationsebene abgelenkt durch das americanische Terpenthinöl, das Öl der Dillfrüchte *(Anethum graveolens* L.), am stärksten wohl durch das Carvēn (§ 289).

Unter den Ölen der Abietineen, der Citrus-Arten, der Elemisorten kommen linksdrehende und rechtsdrehende vor; ebenso gibt es Carvol, Campher und Borneol von beiden Richtungen des Drehungsvermögens.

Das Rotationsvermögen fehlt den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Nelkenöles, Gaultheriaöles, Zimtöles, Sassafrasöles, Anisöles, Thymianöles, Cyminumöles, während die in denselben neben Eugenol, Salicylsäuremethylester, Zimtaldehyd, Safrol, Anethol, Thymol, Cuminol in sehr untergeordneten Mengen vorhandenen Kohlenwasserstoffe die Polarisationsebene abzulenken vermögen. (Auch Bittermandelöl und Senföl sind optisch unwirksam.)

Ohne Wirkung auf die Polarisationsebene sind ferner die Lösungen des Terpins (§ 271), und Öle von der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$ lassen sich in ebenfalls nicht drehender Form darstellen, z. B. durch Destillation der Verbindung $C^{10}H^{16}HCl$ mit Basen oder durch längere Berührung der Terpenthinöle mit concentrirter Schwefelsäure (siehe Terebēn § 271).

Die Öle indischer Gräser, z. B. das Citronella-Öl von Andropogon Nardus L., lenken die Polarisationsebene auch nicht ab, weil ihre Bestandteile in entgegengesetzter Richtung drehen. Waltet nun nicht einer derselben vor, so erscheint das rohe Öl optisch unwirksam, gibt aber bei der Rectification links und rechts drehende Anteile.

Künstlich dargestelltes Cymēn (Cymol) dreht nicht, während das in der Natur vorkommende, wenigstens das im Römisch-Kümmelöle (Cyminumöl) vorhandene Cymēn rechts dreht.

Da die ätherischen Öle Gemenge verschiedener Substanzen sind und selbst die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden sich nicht als homogene Körper erweisen, so ist nicht zu erwarten, dass das Öl einer bestimmten Pflanze immer dasselbe Rotationsvermögen darbiete.

Die ätherischen Öle sind mit einer grossen Anzahl der verschiedensten Flüssigkeiten unbegrenzt mischbar, z. B. mit wasserfreien Alcoholen, Estern und manchen organischen Säuren, mit Ethanen, mit Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff. Doch zeigt sich ein bedeutender Unterschied zwischen den sauerstoffhaltigen Bestandteilen der ätherischen Öle und den darin vorkommenden Kohlenwasserstoffen, wenn man das Verhalten derselben zu Weingeist vergleicht. Dieser behält selbst bei schon recht beträchtlicher Verdünnung mit Wasser noch in hohem Grade die Fähigkeit, sauerstoffhaltige Öle klar aufzunehmen. Die Kohlenwasserstoffe hingegen, besonders die hoch siedenden, welche den Formeln $C^{15}H^{24}$ oder $C^{20}H^{32}$ entsprechen, bedürfen oft ihr mehrfaches Volum Weingeist (0.830 sp. Gew.), um sich klar zu mischen. Hierbei ist nicht ausser acht zu lassen, dass frisch destillirte Öle sich anders verhalten als ältere, verharzte Öle; diese letzteren pflegen sich reichlicher in Weingeist aufzulösen.

§ 268.

Zusammensetzung. Viele ätherische Öle sind nach der Grundformel C^5H^8 zusammengesetzt, jedoch sprechen die Dampfdichten und andere zum Teil bereits (§ 267) angedeutete Verhältnisse dafür, dass den einen die Formel $C^{10}H^{16}$ zukommt und andere durch $C^{15}H^{24}$ oder $C^{20}H^{32}$ ausgedrückt werden müssen; manche sind Gemenge dieser Kohlenwasserstoffe. Die meisten hierher gehörigen Öle werden von metallischem Natrium angegriffen, scheinen also doch von oft gewiss sehr geringen Mengen sauerstoffhaltiger Öle begleitet zu sein. Nach der Formel C^5H^8 sind auffallenderweise auch Gutta Percha, Kautschuk und der in absolutem Alcohole unlösliche Teil des Dammarharzes zusammengesetzt, doch muss das Molecül dieser Körper durch ein mehrfaches der Grundformel (C^5H^8) ausgedrückt werden; in hoher Temperatur geben sie jedoch die einfachen, flüssigen Verbindungen C^5H^8 und $C^{10}H^{16}$.

Anderseits lagern sich Kohlenwasserstoffe der beiden letzteren Formeln bei weniger hoher, aber anhaltender Wärme zu dichten, weniger flüchtigen, *„polymerisirten"*, Verbindungen zusammen. Die *Polymerisation* scheint z. B. bei der Rectification vieler Öle einzutreten, indem sie dickflüssige Rückstände hinterlassen, besonders wenn man sie ohne Wasserdampf destillirt.

Unter den ausserordentlich zahlreichen Ölen, für welche bestimmt die Formel $C^{10}H^{16}$ anzunehmen ist, lassen sich mehrere Gruppen unterscheiden, namentlich wenn man auch die künstlich aus den in der Natur vorkommenden Ölen und Harzen darstellbaren *Terpēne* (wie man die nach $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzten Öle zu nennen pflegt) berücksichtigt. Einzelne dieser Verbindungen sind fest, schmelzen bei 50° und sieden unter 150°. Die flüssigen Terpēne, welche in der Nähe von 160° sieden, verbinden sich mit Brom nur zu flüssigen Producten. Eine sehr zahlreiche Gruppe bei ungefähr 176° siedender Terpēne aber gibt mit Brom bei 105° schmelzbare

Krystalle, $C^{10}H^{16}Br^4$, so z. B. die in den Ölen der Citrus-Arten, im Kümmel (siehe Carvēn § 289), Dill u. s. w. vorkommenden Kohlenwasserstoffe. Eine Anzahl anderer Terpēne, z. B. diejenigen des Wurmsamenöles (Cinēn) und des Cajuputöles (§ 282), auch die durch Erhitzung des Kautschuks entstehenden, sieden bei 180° bis 182° und geben erst bei 125° schmelzende Krystalle $C^{10}H^{16}Br^4$.

Die Terpēne treten mit wasserfreiem Chlorwasserstoff zu Krystallen $C^{10}H^{16}HCl$ oder $C^{10}H^{16}(HCl)^2$ zusammen, wobei sie sich gewöhnlich dunkel färben, selbst wenn man sie abkühlt. Das Chlorwasserstoffgas stellt man am besten dar, indem man Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. langsam zu Salzsäure von 1.17 sp. Gew. fliessen lässt. (Vergl. weiter § 36, I., S. 128.)

Die Öle von der Formel $C^{15}H^{24}$ oder $C^{20}H^{32}$ geben keine festen Hydrochloridverbindungen.

Unter den bei Terpenthinöl hervorgehobenen Umständen verbinden sich auch manche, vermutlich alle Öle $C^{10}H^{16}$, nicht die übrigen procentisch gleich zusammengesetzten, mit $3OH^2$ zu einem wohl in allen Fällen identischen Körper, dem *Terpin*, welches auch in der Natur, z. B. in Stämmen von *Dryobalanops aromatica* GÄRTN., sowie in californischen Fichten, vorkommt und sich gelegentlich aus dem Öle von *Ocimum Basilicum* L. absetzt.

Ein anderes Hydrat, nämlich $C^{15}H^{24}+OH^2$, stellt das Cubebenstearoptēn dar; aus Elemi lassen sich gewinnen das Amyrin, $(C^5H^8)^5OH^2$, und das Bryoidin, $(C^5H^8)^43OH^2$. Manche Öle liefern mit Leichtigkeit jenes erste krystallisirte Hydrat, z. B. das Rosmarinöl, Citronöl, die Kohlenwasserstoffe des Dillöles, des Cajuputöles; andere Öle, obwohl auch der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechend, wie etwa das Elemiöl, das Carvēn, sind dazu weniger geneigt. Doch kommt man auch hier zum Ziele, wenn man das Öl in dünner Schicht auf der verdünnten Säure ausbreitet, wie hiernach, Seite 397 angegeben.

Manchen Ölen von derselben procentischen Zusammensetzung, wie die Terpēne, kommt die Formel $C^{15}H^{24}$ zu, wie die Bestimmung ihrer Dampfdichte lehrt. Die Öle dieser

Classe pflegen auch ein höheres specifisches Gewicht, höheren Siedepunct, geringere Mischbarkeit mit Weingeist zu zeigen und liefern andere Oxydationsproducte.

In einigen Ölen, z. B. in denen von *Cicuta virosa* L., *Thymus vulgaris* L., *Cuminum Cyminum* L., *Monarda punctata*, kommt auch Cymēn (Cymol) vor, welches mit dem aus den Ölen $C^{10}H^{16}$ künstlich gewonnenen Cymēn übereinstimmt; es verbindet sich weder mit HCl, noch mit OH^2 zu Krystallen, liefert dagegen mit rauchender Schwefelsäure die krystallisirbare, zerfliessliche Cymensulfonsäure, $C^{10}H^{18}SO^2OH$.

Abgesehen von diesen Kohlenwasserstoffen von den Formeln C^5H^7 und C^5H^8 ist im Rosenöl ein krystallisirbarer Kohlenwasserstoff vorhanden, welcher in die Classe der Ethane oder Paraffine gehört. Geringe Mengen derartiger Verbindungen sind auch in den ätherischen Ölen der Aurantieen, sowie der Früchte von Heracleum und Pastinaca getroffen worden. Ferner liefert der Terpenthin der californischen Abies Sabiniana DOUGLAS und A. Jeffreyi in ziemlicher Menge eines der Heptane, C^7H^{16}, von 0.694 sp. Gew.; dieses *Abietēn* siedet bei $98^{0}.4$, riecht stark nach Orangen und dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Viele Öle sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen $(C^5H^8)^n$ mit sauerstoffhaltigen Ölen; man pflegt die Namen der ersteren auf *ēn*, die der letzteren auf *ol* endigen zu lassen; Kümmelöl z. B. besteht der Hauptsache nach aus Carvol, $C^{10}H^{14}O$, und Carvēn, $C^{10}H^{16}$, Thymianöl aus Thymol und Thymēn. Demgemäss ist auch das Cymol als Cymēn zu bezeichnen.

Die sauerstoffhaltigen Öle und Stearoptēne zeigen sehr verschiedene Zusammensetzung; in den meisten ist nur 1 Atom Sauerstoff vorhanden, z. B.:

$C^{10}H^{12}O$ Anethol,

$C^{10}H^{14}O$ Carvol, Carvacrol, Thymol, Myristicol, Eucalyptol, Cuminalcohol.

$C^{10}H^{16}O$ gewöhnlicher Campher, Öle von *Mentha Pulegium* und *Artemisia Absinthium*, Citronellol (von *Andropogon Nardus* L.), Stearoptēn des Öles von

Chrysanthemum Parthenium PERS., Caryophyllin, Alantcampher und Alantol, Ursон aus Arctostaphylos und Epacris.

$C^{10}H^{18}O$ Blumeacampher, Bernsteincampher, Borneocampher. Dieselbe Zusammensetzung besitzt ferner die Flüssigkeit, welche in vielen ätherischen Ölen, oft in vorwiegender Menge, vorhanden ist, z. B. im Wurmsamenöle, in dem Cajuputöle, in demjenigen des Eucalyptus globulus. Wahrscheinlich findet sich diese als „*Cineol*" zu bezeichnende Verbindung auch in den indischen Grasölen von Andropogon-Arten, und im Öle von Osmitopsis asteriscoides CASSINI.

$C^{10}H^{20}O$ Menthol, der krystallisirbare Antheil des Pfefferminzöles,

$C^{12}H^{20}O$ Stearoptēn des Matico-Öles,

$C^{15}H^{26}O$ Stearoptēn des Patchulióles.

Reicher an Sauerstoff sind:

$C^{25}H^{44}O^{2}$ das Stearoptēn, des Porsches, *Ledum palustre* L.,

$C^{10}H^{10}O^{2}$ Safrol aus Sassafras,

$C^{10}H^{10}O^{3}$ Cubebin,

$C^{10}H^{14}O^{4}$ Petersiliencampher,

$C^{22}H^{24}O^{10}$ Primulastearoptēn.

Ihrer chemischen Natur nach sind wenige Öle *Aldehyde*, so das Bittermandelöl, $C^{6}H^{5}.CHO$; die Hauptbestandteile des Zimtöles (§ 286), des Römisch Kümmelöles (von *Cuminum Cyminum* L.) und des Spiraeaöles gehören gleichfalls in diese Classe von Verbindungen, welche sich mit den Bisulfiten der Alkalimetalle zu Krystallen vereinigen. In einigen anderen ätherischen Ölen kommen Aldehyde in untergeordneter Menge vor, z. B. im Pfefferminzöl, im Ilang-Ilang-Öle (vergl. bei Benzoësäure § 259), im Citronellaöl.

Im Öle der Raute findet sich ein ebenfalls mit Bisulfiten zusammenkrystallisirender Körper, Nonylmethylketon, $C^{9}H^{19}CO\,CH^{3}$, welcher jedoch in die Classe der *Ketone* gehört,

die durch Austritt von H^2 aus secundären Alcoholen (§ 175, S. 44) in ähnlicher Weise entstehen, wie die Aldehyde aus den primären Alcoholen.

In den ätherischen Ölen der Früchte mancher Umbelliferen sind *Alcohole* getroffen worden, in denjenigen von Pastinaca sativa L., Heracleum giganteum (Hortorum) und Anthriscus Cerefolium HOFFMANN, z. B. Methylalcohol und Äthylalcohol. Dieser letztere findet sich auch im Öle der Früchte von Cuminum Cyminum. Möglich, dass diese Alcohole ursprünglich aus Estern entstanden sind.

In manchen ätherischen Ölen finden sich *Ester*, z. B. Salicylsäuremethylester, $C^6H^4\begin{cases}COOCH^3\\OH\end{cases}$ im Öle der *Gaultheria procumbens* (§ 258), Butylester und Amylester der Angelicasäure und der Baldriansäure im Öle des *Ledum palustre* L. und der Römischen Kamille, Methyläther des Thymohydrochinons (§ 257) im Arnicaöle. Die Öle der Früchte von *Heracleum giganteum* und *H. Sphondylium* L. enthalten eine ganze Reihe von Hexylestern und Octylestern der Fettsäuren, z. B. der Capronsäure, Caprinsäure, Laurinsäure; Äthylbutyrat scheint sich in den genannten Früchten, sowie in denjenigen von *Pastinaca sativa* L. und *Anthriscus Cerefolium* HOFFM. zu bilden. Das Vorkommen eines Benzoësäureesters ist in § 259, S. 346 erwähnt worden.

Unter den Bestandteilen der Öle von *Lepidium sativum* L. und *Tropaeolum majus* L. ist die Verbindung C^8H^7N als *Nitril* der Phenylessigsäure, $C^6H^5.CH^2.COOH$, erkannt worden. Mit alcoholischer Kalilauge gekocht, entwickelt dasselbe Ammoniak und aus der Flüssigkeit wird durch Salzsäure Phenylessigsäure gefällt. Im Öle von *Nasturtium officinale* R. BROWN kommt C^9H^9N, das Nitril der Phenylpropionsäure, $C^6H^5.CH^2.CH^2COOH$, vor.

Die *Isosulfocyanate* sind unter den ätherischen Ölen vertreten im Senföl und im Löffelkrautöl, welche sich wie die Knoblauchöle durch hohen Schwefelgehalt auszeichnen. Will man diese Öle der Cruciferen nicht als ätherische Öle gelten

lassen, so ist immerhin das Öl der *Asa foetida* durch hohen Schwefelgehalt (mehr als 20 pC) auffallend.

Verbindungen aus der Classe der *Phenole* treten als Hauptbestandteil auf in den Ölen von Anis, Sternanis, Fenchel, Estragon, Gewürznelken, Thymian und sind auch in geringer Menge nachzuweisen in den Ölen von Calmus und Sassafras, insofern als sich aus denselben durch fractionirte Destillation Anteile abscheiden lassen, welche durch weingeistiges Eisenchlorid violett oder grün gefärbt werden. Höchst merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit welcher sich das Carvol (§ 289, S. 433) in ein Phenol verwandeln lässt.

Durch den Einfluss von Luft und Licht, sowie auch durch die Destillationswärme erleiden die ätherischen Öle, abgesehen von den schon erwähnten Beispielen von Sauerstoffaufnahme bei Zimtöl und Bittermandelöl, Veränderungen, welche als *Verharzung* bezeichnet zu werden pflegen. In der That nehmen sie dabei dickflüssige Consistenz an und werden endlich sehr zähe, beinahe fest. Doch sind die hierbei eintretenden Vorgänge noch nicht genau erkannt; wie auffallend solche Veränderungen sein können, zeigt z. B. das Carvol. Keines der in gedachter Art entstandenen, sogenannten Harze scheint mit einem in der Natur vorkommenden Harze übereinzustimmen.

Die Verharzung der Öle erhöht ihr specifisches Gewicht und ihren Siedepunct und vermehrt auch den Rückstand, der bei der Rectification der Öle erhalten wird.

Die *Mischbarkeit* der flüssigen ätherischen Öle mit anderen Flüssigkeiten (§ 267, S. 383) wird durch die Verharzung ebenfalls sehr beeinflusst. Wasser, das mit ätherischen Ölen oder Stearoptenen geschüttelt wird, nimmt meist in hohem Grade Geruch und Geschmack an, obwohl keines derselben reichlich in Wasser löslich ist. Umgekehrt vermögen die ätherischen Öle eine kleine Menge Wasser aufzunehmen, welche sich bei der Rectification durch heftiges Spratzen verrät. Äther und viele Ester, Eisessig, flüssige Ethane und Alcohole, Chloroform, fette Öle lösen mit Leichtigkeit die ätherischen Öle auf.

Das Lösungsvermögen des Alcohols vermindert sich mit seinem Wassergehalte; in gewöhnlichem Weingeiste von 0.833 sp. Gew. sind manche der nicht sauerstoffhaltigen Öle, sowohl von der Formel $C^{10}H^{16}$, als die der Formel $C^{15}H^{24}$ wenig löslich, so das Terpenthinöl, Wacholderöl, Copaivaöl und Cubebenöl. Diese mischen sich dagegen in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff, was besonders bei Nelkenöl, Pelargoniumöl, Zimtöl, Bittermandelöl und noch manchen anderen Ölen in geringerem Grade der Fall ist.

§ 269. Reactionen ätherischer Öle.

Manche ätherische Öle geben mit concentrirten Mineralsäuren eigentümliche Färbungen, welche in einigen Fällen zur Characterisirung der Öle dienen können. Es ist meistens zweckmässig, die hierbei eintretenden Zersetzungen durch Verdünnung des zu prüfenden Öles mit Schwefelkohlenstoff zu beschränken. Auffallende derartige Färbungen sind hiernach z. B. bei Baldrianöl, Anisöl und Pfefferminzöl angeführt.

In betreff der chemischen Natur der Öle sind, wie schon angedeutet, folgende Versuche in vielen Fällen geeignet, Auskunft zu geben:

1) Manche Öle von der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$ treten mit Brom zu der schön krystallisirbaren Verbindung $C^{10}H^{16}Br^4$ zusammen. Man darf nur zu 10 Vol. des Öles, verdünnt mit 40 Vol. Alcohol und 40 Vol. Äther, unter starker Abkühlung 7 Vol. Brom tropfen lassen, so pflegen die roten Krystalle des Bromides anzuschiessen, welche bei 125° bis 126° schmelzen. Da dieses Bromid z. B. aus dem Terpēn des Semen Cinae (Flores Cinae) leicht gewonnen werden kann, so mag es *Cinēntetrabromid* heissen.

Ein gleich zusammengesetztes, aber schon bei 104° bis 105° schmelzendes Bromid liefert der Kohlenwasserstoff des Pomeranzenschalenöles, welcher als Citrēn, Hesperidēn oder Limonēn bezeichnet worden ist. Dieses niedriger schmelzende Bromid ist daher als *Limonēntetrabromid* zu unterscheiden.

Manche Terpēne geben entweder kein solches, oder überhaupt kein festes Bromid, erleiden aber bei mehrstündiger Erhitzung auf 270° eine Veränderung, *Inversion*, welche sie befähigt, nunmehr mit Brom zu Limonēntetrabromid zusammenzutreten.

2) Mit manchen Ölen der Formel $C^{10}H^{16}$ liefert trockener *Chlorwasserstoff* krystallisirbare Verbindungen, oft erst, wenn die Öle mit Schwefelkohlenstoff, Äther, Eisessig oder Chloroform verdünnt sind. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff verhalten sich ähnlich.

3) Die Terpēne geben mit Nitrosylchlorid gut krystallisirende Verbindungen $C^{10}H^{16}NOCl$. Das bei $-8°$ siedende Nitrosylchlorid (vergl. auch § 44, I., S. 154) stellt man dar, indem man 1 Vol. Salpetersäure (1.42 sp. Gew.) mit 4 Vol. Salzsäure (1.16) erwärmt und die hierbei auftretenden Gase bei $-10°$ in Schwefelsäure (1.84) führt. Wenn diese gesättigt ist, so erwärmt man sie mit Kochsalz und leitet die Dämpfe des Nitrosylchlorides zu dem mit Chloroform verdünnten und ebenfalls stark abgekühlten Terpēn.

4) Werden die Nitrosylchloridverbindungen der Terpēne mit alcoholischem Kali zusammengebracht, so gehen sie in *Nitrosoterpēn*, $C^{10}H^{15}NO$, über. Aber die Krystalle des Nitrosoterpēns, welche man aus manchen Ölen der Coniferen (Pinēngruppe) erhält, schmelzen bei 129°, die Nitroterpēne der Gruppe des Limonēns (oder Hesperidēns) bereits bei 71°.

5) Wenn man 50 g eines Terpēns mit trockenem Chlorwasserstoff sättigt, 30 g Eisessig, 70 g Amylnitrit (§ 180, S. 66) und 35 g Salpetersäure von 1.4 sp. Gew. zumischt, so erhält man eine blaugrüne Flüssigkeit, welche sich erhitzt, wenn man nicht abkühlt. Sie gibt, besonders auf Zusatz von Alcohol, einen krystallinischen Absatz, welcher sich leicht in Chloroform löst und durch Alcohol wieder ausgefällt werden kann; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{10}H^{16}\begin{cases}NOCl\\NO^3H.\end{cases}$

6) Die Terpene sind imstande, mit *Picrinsäure*, $C^6H^2(NO^2)^3OH$, krystallisirende Verbindungen zu liefern. (Vergl. § 271 und 288.)

7) Sauerstoffhaltige Öle $C^{10}H^{18}O$, wie das Cineol aus dem Wurmsamenöle und die mit demselben übereinstimmenden Öle nehmen bei guter Abkühlung *Jodwasserstoff* auf. Die anfangs entstehende feste Verbindung $(C^{10}H^{18}O)^2HJ$ zerfällt bei weiterer Zufuhr von Jodwasserstoff in Wasser und das gut krystallisirbare, weisse, bei 78° schmelzende Jodid $C^{10}H^{18}J^2$. Die Jodwasserstoffsäure erhält man vermittelst weissen Phosphors (10 Teile), welchen man in flüssiges Paraffin bringt, das in einem Kolben mit 2 Tubulaturen enthalten ist. Durch eine derselben schüttet man gepulvertes Jod (128.2 Teile) nach und nach zu dem Phosphor und tropft schliesslich Wasser (18 Teile) dazu. Durch Erwärmung des Kolbens entwickelt man einen regelmässigen Strom Jodwasserstoff, welcher mit Phosphorpentoxyd entwässert wird.

Erwärmt man das Jodid gelinde mit Anilin oder Natron in alcoholischer Lösung, so erhält man ein Terpen: $C^{10}H^{18}J^2 = 2HJ + C^{10}H^{16}$.

8) Beim Schütteln mit gesättigter Auflösung von *Natriumbisulfit* vereinigen sich die Aldehyde und Ketone damit zu Krystallblättchen, welche getrennt und zur Abscheidung des reinen Aldehyds benutzt werden können (§ 147, II., S. 14).

9) Mit *Salpetersäure* geht Zimtaldehyd eine feste Verbindung ein (vergl. Zimtöl).

Die Gegenwart von Phenolen lässt sich erkennen, indem man den mit Weingeist verdünnten Ölen ein wenig *Eisenchlorid* zusetzt. Diejenigen Öle z. B., welche Salicylsäureester enthalten, nehmen hierbei violettrote Farbe an. (Vergl. § 258.) Das Ausbleiben einer Reaction nach Zusatz von Eisenchlorid berechtigt jedoch keineswegs, auf die Abwesenheit eines Phenols zu schliessen, wie das Beispiel des Thymols (§ 257, II., S. 335) zeigt.

10) Durch *Ätzlauge*, am besten alcoholische, werden Öle angegriffen, welche als Bestandteil oder als Begleiter Säuren, Ester oder Phenole enthalten. Das Ammoniak wirkt weit schwächer auf die beiden letzten Classen von Verbindungen. Die Öle, welche zu der Classe der Nitrile gehören (Seite 388), entwickeln beim Kochen mit weingeistigem Natron Ammoniak und liefern das Natriumsalz der dem Nitrile entsprechenden Säure.

11) Concentrirte *Schwefelsäure* verbindet sich zu festen Sulfonsäuren mit dem Thymol und dem Cymēn (Seite 386).

12) Mit *Schwefelwasserstoff* liefert das Carvol zwei Verbindungen (§ 289).

§ 270.

Verfälschungen. Der hohe Preis mancher ätherischen Öle gibt Anlass zu Fälschungen, deren Erkennung oft dadurch erschwert wird, dass dieselben wechselnde Gemenge darstellen und ausserdem leicht Veränderungen unterworfen sind. Als Zusatz zu ätherischen Ölen sind andere Flüssigkeiten weniger geeignet als Öle von geringerem Werte. In ersterer Beziehung können Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff genannt werden, deren Siedepuncte jedoch soviel tiefer liegen als die der ätherischen Öle, dass jene Flüssigkeiten leicht in genügender Reinheit abzudestilliren sind, um erkannt werden zu können. Das gleiche gilt auch von den flüssigen Ethanen (Petroleumäther), sofern ihre Siedepuncte tief genug liegen. Höher siedende derartige Kohlenwasserstoffe würden die Mischbarkeit der ätherischen Öle mit Weingeist, sowie ihr Aroma beeinträchtigen.

Der Zusatz anderer ätherischer Öle gibt sich in manchen Fällen durch Vergleichung des Drehungsvermögens zu erkennen; Nelkenöl, Zimtöl, Sassafrasöl, Rosenöl z. B. besitzen ein nur sehr unbedeutendes Drehungsvermögen, welches durch Zusatz stark drehender Öle leicht sehr erhöht werden würde. Die mit dieser Eigenschaft ausgestatteten Öle aber zeigen dieselbe nicht immer in genau gleichem Betrage, da unwandelbar be-

stimmtes Drehungsvermögen keinem rohen Öle zugeschrieben werden kann. Ferner gibt es z. B. links drehende und rechts drehende Terpenthinölsorten; ein betrügerischer Zusatz der letzteren könnte daher so bemessen werden, dass das Drehungsvermögen des gefälschten Öles nach wie vor das gleiche wäre. Die Beobachtung des Drehungsvermögens kann hiernach nur unter besonderen Umständen von Nutzen sein.

Welche Bedeutung der Vergleichung des specifischen Gewichtes, des Siedepunctes, sowie der Mischbarkeit der ätherischen Öle mit Weingeist bei der Prüfung derselben zukommt, ist bereits Seite 380, 381, 389 und 390 angedeutet worden.

In Berücksichtigung des Gesamtcharacters der ätherischen Öle ist es demnach dringend zu empfehlen, die Beurteilung derselben auf die genaue Vergleichung aller ihrer Eigenschaften mit denen einer authentischen oder doch erfahrungsgemäs brauchbaren Ware zu stützen. Zu diesem Zwecke mögen dann namentlich auch die durch concentrirte Mineralsäuren hervorzurufenden Färbungen herbeigezogen werden.

Geschichte. Einige wenige ätherische Öle waren schon in sehr früher Zeit bekannt, z. B. in Europa das Terpenthinöl (siehe § 271), in Indien dasjenige des weissen Sandelholzes von *Santalum album* L., das auf Ceylon im IX. Jahrhundert zum Einbalsamiren diente. In Europa wurden in der ersten Hälfte des XVI. Jahrhunderts manche wohlriechende ätherische Öle destillirt. Valerius Cordus z. B. stellte vor dem Jahre 1544 die Öle folgender Drogen dar: Anisum, Cardamomum, Caryophylli, Cinnamomum, Foeniculum, Macis, Piper und beobachtete, dass die Öle der Nelken und des Zimtes im Wasser untersinken und diejenigen des Anis und Fenchels in der Kälte krystallisiren.

§ 271. Terpenthinöl. — Oleum Terebinthinae.

Vorkommen. Der Harzsaft der Abietineen und Cupressineen enthält ätherische Öle, welche fast immer nach der

Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzt sind (eine Ausnahme bildet das sauerstoffreiche Öl von Thuja occidentalis). Die in den Grosshandel gelangenden Kohlenwasserstoffe der Abietineen heissen Terpenthinöl.

Gewinnung. Die grösste Menge desselben wird in Nord-Carolina aus dem Terpenthin der unter Colophonium (§ 301) genannten Sumpffichten gewonnen. In zweiter Linie liefert auch Westfrankreich Öl von *Pinus Pinaster* SOLANDER. Terpenthinöl geben ferner in Österreich *Pinus Laricio* POIRET, in Russland, Polen und Schweden *Pinussil vestris* L. und *Pinus Abies* L. (Abies excelsa DC). Sogenanntes „Deutsches Terpenthinöl" ist die aus Russland eingeführte Sorte.

Terpenthinöl wird in weit grösseren Mengen verbraucht als irgend ein anderes ätherisches Öl; mehrere Millionen Kilogramm des ersteren gelangen alljährlich auf den Weltmarkt und dienen vorzugsweise bei der Firnisfabrication.

Zusammensetzung.

10 C	120	88.23	10 Vol. C Dampf	8.292
16 H	16	11.77	16 „ H „	1.107
$C^{10}H^{16}$	136	100.00	2 Vol. Terpenthinöldampf	9.399
			1 „ „	4.699

Die Hauptmenge der Terpenthinöle besteht aus Kohlenwasserstoffen von dieser Zusammensetzung, doch kommen darin auch sauerstoffhaltige Anteile (Hydrate?) in sehr untergeordneter Menge vor.

Eigenschaften. Frisch rectificirtes Terpenthinöl ist farblos, dünnflüssig, bei 15° von 0.855 bis 0.865 sp. Gew. je nach der Sorte. Die Siedepuncte liegen zwischen 150° und 160° und erheben sich in einigen nicht im Grosshandel zu treffenden Terpenthinölen auf 175°. Frisch rectificirte Öle röten Lackmuspapier nicht, wohl aber die im Handel zu betreffenden Sorten. Der Geruch ist, je nach der Abstammung, sehr verschieden, bei americanischem und französischem Öle nicht angenehm zu nennen. Das Terpenthinöl gehört zu den weniger leicht in Weingeist (0.880 sp. Gew.) löslichen ätherischen Ölen, indem es davon 5 bis 10 Teile bedarf.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

Die Polarisationsebene wird durch das Terpenthinöl abgelenkt und zwar nach rechts durch die americanische Sorte und die Öle der Fichte *(Abies excelsa)* und der Föhre *(Pinus silvestris)*. Linksdrehung bietet das französische Öl von *Pinus Pinaster*, sowie auch dasjenige der *Pinus Laricio* dar.

Der Dampf der Terpenthinöle besitzt ebenfalls Drehungsvermögen, was noch bei keinem anderen Dampfe beobachtet worden ist, ausgenommen den des Camphers.

Längere Zeit bei Zutritt von Licht und Luft aufbewahrtes Terpenthinöl zeigt sehr beträchtliche Veränderungen. Es färbt sich gelblich, verdickt sich, geht nicht mehr bei dem früheren Siedepuncte über, reagirt sauer, bietet einen anderen Geruch dar und besitzt infolge der Aufnahme von Sauerstoff dem Ozon zukommende oxydirende Eigenschaften. In solchem verdicktem Öle lassen sich anderseits auch reducirende (von Aldehyden herrührende?) Wirkungen nachweisen. Die hierbei ferner auftretenden Säuren sind vermutlich die gleichen, welche sich bei der Digestion des Terpenthinöles mit Bleioxyd bilden, nämlich Ameisensäure und Terebentinsäure:

$$C^{10}H^{16} + 7O = H.COOH + C^{9}H^{14}O^{5}.$$

Natrium umgibt sich unter Terpenthinöl bald mit einer braunen, schmierigen Masse, ohne jedoch bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Einwirkung zu äussern.

Das Terpenthinöl und viele andere Terpēne (Seite 391) verbinden sich mit Wasser zu Krystallen von *Terpinhydrat*, $C^{10}H^{16} + 3OH^{2}$, welche sich in geringer Menge schon aus Terpenthinöl sublimiren, das mit Wasser in Berührung gestanden hatte und dann längere Zeit hindurch im Wasserbade erwärmt wird; ansehnliche Krystalle des Terpinhydrates sind auch schon in der Natur getroffen worden (Seite 385).

In reichlichen Mengen wird das Terpinhydrat erhalten, wenn man den Eintritt des Wassers durch Alcohol vermittelt; Gegenwart von Säuren wirkt dabei ebenfalls günstig, auch kann der Weingeist mit gutem Erfolge durch Methylalcohol ersetzt werden.

Stellt man 1 Teil Salpetersäure (1.20 sp. Gew.), 2 Teile Weingeist (0.880), 4 Wasser und 8 Terpenthinöl in einem geräumigen Kolben in Zimmertemperatur zusammen, so entstehen im Laufe eines oder zweier Jahre 18 pC vom Gewichte des Öles an Terpinhydrat in grossen, wohlausgebildeten und wenig gefärbten Krystallen des monoklinen Systemes. Je grösser die Berührungsfläche zwischen dem Öle und der unteren wässerigen Schicht, desto rascher geht die Terpinbildung vor sich; wenn man z. B. eine Mischung von 1 Weingeist, 1 Salpetersäure, 4 Terpenthinöl auf flachen Tellern ausbreitet, so erhält man schon in wenigen Tagen über 20 pC; es ist zweckmässig, nachträglich die Säure abzustumpfen. Starke Belichtung und Erwärmung sind der Terpinbildung hinderlich.

Das Terpinhydrat löst sich bei 20° in 13 Teile Weingeist von 0.825 sp. Gew. zu einer Flüssigkeit auf, welche die Polarisationsebene nicht ablenkt. Bei 20° erfordert das Terpinhydrat 350, bei Siedehitze 33 Teile Wasser zur Auflösung; es schiesst aus heissem Eisessig besonders schön an, ist geruchlos und schmeckt nur sehr schwach aromatisch. Durch Schmelzung bei 116° verliert das Terpinhydrat Wasser; die so erhaltene Verbindung $C^{10}H^{16}+2\,OH^2$ *Terpin*, ist bei Wasserbadwärme in Nadeln sublimirbar, schmilzt bei 104° und siedet bei 258°.

Kocht man Terpinhydrat (oder Terpin) mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisessig oder Kaliumdisulfat, so entsteht Terpineol, $C^{10}H^{18}O$, eine bei 218° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, neben Terpinēn, Terpinolēn und Dipentēn, alle drei der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechend, aber durch Siedepunct und chemische Eigenschaften von einander abweichende Flüssigkeiten.

Die in den Aurantieen vorkommenden Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, welche bei ungefähr 176° (§ 274 bis 277) sieden, geben kein Terpin.

Trockenes Chlorwasserstoffgas (siehe Seite 385), bis zur Sättigung in Terpenthinöl geleitet, das mit dem doppelten Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, vereinigt

sich mit demselben zu sogenanntem *künstlichem Campher* $C^{10}H^{16} + HCl$.

Diese Verbindung bildet eine weiche, knetbare Krystallmasse, welche bei 125° schmelzt und bei 210° siedet. Bei längerer Aufbewahrung sublimiren sich Tetraëder und Würfel derselben an die Glaswände; die Kanten dieser regulären Krystalle sind oft nicht scharf ausgebildet. Ihr Geruch, keineswegs aber der nur unbedeutende Geschmack, erinnert an den Campher; im polarisirten Lichte erscheint letzterer doppelt brechend, das Terpenthinölhydrochlorid nicht. Die alcoholische Auflösung des letzteren dreht die Polarisationsebene in demselben Sinne wie das Terpenthinöl, aus welchem es dargestellt worden ist.

Erhitzt man die Hydrochloride der Terpenthinöle mit Anilin, Ätzkalk oder Natrium, um den Chlorwasserstoff zu beseitigen, so erhält man nicht wieder das ursprüngliche Terpenthinöl, sondern entweder ein gleich zusammengesetztes, aber optisch unwirksames Terpēn, oder eine feste, krystallisirbare Modification desselben.

Wird das Terpenthinöl mit Alcohol, Äther oder Eisessig verdünnt und mit trockenem HCl gesättigt, so krystallisirt Dihydrochlorid, $C^{10}H^{16}(HCl)^2$, heraus, welches bei 48° schmelzt. Verschiedene Sorten Terpenthinöl geben das gleiche Dihydrochlorid, doch schmelzt das aus Silvestrēn (welches im Öle der Pinus silvestris vorkommt) gewonnene Präparat $C^{10}H^{16}(HCl)^2$ bei 73°.

Die Dihydrochloride zerfallen leicht in Salzsäure und $C^{10}H^{16}$. Dieses letztere Terpēn siedet bei 176° und ist ohne Wirkung auf die Polarisationsebene, ebenso das Dihydrochlorid selbst, sei es aus links oder aus rechts drehendem Terpenthinöl gewonnen worden.

Die Bromwasserstoffverbindungen $C^{10}H^{16}HBr$ sind denjenigen des Chlorwasserstoffes äusserst ähnlich; $C^{10}H^{16}HJ$ hingegen ist eine wenig beständige Flüssigkeit.

Wie Seite 390 erwähnt, können die Terpenthinöle auch feste Verbindungen $C^{10}H^{16}Br^4$ liefern.

Durch Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) werden die Terpenthinöle zersetzt, wenn man nicht die Mischung sehr allmählich und unter Vermeidung der Erhitzung vornimmt. Gibt man nach und nach 1 Teil der Säure zu 20 Teilen gut abgekühltem Terpenthinöl und erhitzt nach einem Tage bis zum beginnenden Sieden, so lässt sich nach der Abkühlung die aufschwimmende ölige Schicht abheben, mit Calciumcarbonat von Säure befreien und rectificiren. Man erhält dann das *Terebēn,* eine bei 156° siedende, optisch unwirksame Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruche; daneben entsteht auch Cymēn. — Die Terpēne sind unfähig, Sulfonsäuren (§ 268, II., S. 386) zu bilden.

Terpenthinöl, welches man mit dem doppelten Gewichte fein gepulverter Picrinsäure anhaltend auf 150° erhitzt, liefert nach dem Erkalten wenig beständige Krystalle $C^{10}H^{16}.C^6H^2(NO^2)^3OH$; ähnliche Verbindungen geben auch andere Kohlenwasserstoffe, z. B. das Thymēn (§ 288) und das Naphtalin (§ 261, II., S. 359).

Wird Terpenthinöl oder Terpin mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumchromat gekocht, so entsteht die in Wasser lösliche krystallisirbare *Terpenylsäure,* $C^8H^{12}O^4$.

Von Salpetersäure wird das Terpenthinöl äusserst heftig angegriffen. Bei sehr vorsichtiger Behandlung entstehen zahlreiche Producte, z. B. Blausäure, Oxalsäure, Säuren der Fettsäurenreihe, ferner *Terephtalsäure,* $C^6H^4(COOH)^2$, Paratoluylsäure, $C^6H^4(CH^3)COOH$, *Terebinsäure,* $C^7H^{10}O^4$ und *Terpenylsäure,* $C^8H^{12}O^4 + OH^2$. Die vier letzteren gut krystallisirenden Säuren sind besser aus dem Terpin darzustellen, Terpenylsäure vermittelst Chromsäure, die drei anderen durch Kochen mit Salpetersäure von 1.10 sp. Gew. Die Terephtalsäure lässt sich aus vielen ätherischen Ölen, aus Cymēn (Seite 386) und aus manchen anderen Benzolderivaten gewinnen; sie ist als Para-Phtalsäure von der isomeren (§ 251, II., S. 314 erwähnten) Ortho-Phtalsäure zu unterscheiden. Die letztere schmelzt bei 184° und zerfällt dabei in Anhydrid $C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$ und Wasser;

die Terephtalsäure dagegen schmelzt nicht, sondern sublimirt, ohne Zersetzung zu erleiden.

Lässt man Brom und Phosphor auf Terpenthinöl einwirken, so bildet sich die flüssige Verbindung $C^{10}H^{16}Br^2$, welche durch Destillation mit alcoholischem Kali in *Cymēn* (Cymol) übergeführt wird:

$$C^{10}H^{16}Br^2 + KOH = OH^2 + KBr + HBr + C^{10}H^{14}$$

Bromterpenthinöl. Cymēn.

Noch leichter geht diese Reaction vor sich, wenn das vermittelst concentrirter Schwefelsäure aus dem Terpenthinöl gewonnene Terebēn dazu verwendet wird; auch vermittelst Jod oder Phosphorpentasulfid erhält man Cymēn aus Terpenthinöl, und etwas Cymēn scheint sogar durch die langsame Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft im Terpenthinöl zu entstehen. Dieses Cymēn besitzt kein Drehungsvermögen.

Sehr viele andere Öle von der Formel $C^{10}H^{16}$ liefern Cymēn, aber auch aus sauerstoffhaltigen kann es erhalten werden, so z. B. aus einer Sorte sogenannten indischen Grasöles, dessen Bromverbindung beim Erhitzen in Cymēn, Bromwasserstoff und Wasser zerfällt: $C^{10}H^{18}OBr^2 = OH^2 + 2HBr + C^{10}H^{14}$.

Das Cymēn kommt auch in der Natur vor (Seite 386), es gehört zu den Alkylbenzolen. In dem natürlichen Cymēn und in dem aus Terpenthinöl entstehenden sind Methyl und Propyl an Stelle des Wasserstoffes vorhanden; von C^6H^6, Benzol, ist abzuleiten $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^6\end{cases}$, das Cymēn. Das Propyl ist hier das normale oder primäre $CH^3.CH^2.CH^2$ und das aus Terpenthinöl zu gewinnende Cymēn ist Paramethylpropylbenzol. — Der Formel $C^{10}H^{14}$ entsprechen übrigens mehrere andere isomere Kohlenwasserstoffe.

Das Cymēn gehört zur Classe der aromatischen Verbindungen und das Terpenthinöl muss daher ebenfalls in derselben Classe eine Stelle erhalten. Dafür spricht auch z. B. die durch Salpetersäure aus Terpenthinöl entstehende Terephtalsäure, aus welcher so leicht durch Destillation mit Kalk Benzol erhalten wird: $C^6H^4(CO\,OH)^2 = 2\,CO^2 + C^6H^6$. Aber die Constitution der Terpēne ist noch nicht festgestellt.

Prüfung. Das Terpenthinöl ist das billigste aller ätherischen Öle und durch seine Eigenschaften so auffallend, dass es wohl kaum jemals verfälscht wird. Es erleidet durch Oxydation die schon Seite 396 angedeuteten Veränderungen, daher es zu medicinischem Gebrauche mit 6 Teilen Wasser rectificirt werden muss; saure Reaction des rohen Öles beseitigt man durch Schütteln mit Kalkmilch. Frisch rectificirtes Terpenthinöl wirkt nicht entfärbend auf ein Körnchen Indigo, das man in siedendes Terpenthinöl bringt, noch auf Lackmus, und aus Jodkalium wird nicht Jod frei gemacht, wie es durch länger aufbewahrtes, ozonisirtes Terpenthinöl geschieht. Da das rectificirte Öl an der Luft sehr bald wieder Sauerstoff aufnimmt, so darf es nicht lange aufbewahrt werden und ist vor Licht und Luft zu schützen.

In betreff der Ethane oder Paraffine (§ 172, II., S. 31), welche schon in betrügerischer Absicht dem Terpenthinöle zugesetzt worden sind, ist zu erinnern, dass das specifische Gewicht jener Verbindungen unter demjenigen des Terpenthinöles bleibt, und zwar recht beträchtlich gerade bei den am besten zu einer solchen Fälschung geeigneten Paraffinen von nicht allzu hohem Siedepuncte. Wenn man ferner das Öl mit Wasserdämpfen destillirt, so wird es leicht möglich sein, entweder im Destillate oder im Rückstande eine auffallende Verminderung des specifischen Gewichtes zu erkennen. Auch mag wohl die zwar beschränkte Löslichkeit des Terpenthinöles in Alcohol herbeigezogen werden; die Paraffine werden von dem letzteren in noch viel geringerer Menge aufgenommen, als die Terpenthinöle.

Geschichte. Das Terpenthinöl wurde schon im Altertume dargestellt und im Mittelalter als Spiritus terebinthinae bezeichnet, seltener als Oleum. Obwohl Öl des Terpenthins und Öl der Fichtenzapfen in der Volksmedicin von Wales im XIII. Jahrhundert genannt werden, nimmt doch das Terpenthinöl in der mittelalterlichen Pharmacie keine bedeutende Stelle ein. „Oleum terpentinum" findet sich 1518 im Inventar der Ratsapotheke zu Braunschweig.

Die erste Elementaranalyse des Terpenthinöles wurde 1818 von HOUTON-LABILLARDIÈRE ausgeführt und ergab 87.6 pC Kohlenstoff und 12.8 Wasserstoff. Das Terpin wurde schon 1727 durch CLAUDE JOSEPH GEOFFROY in Paris beobachtet, seine Zusammensetzung jedoch erst 1834 durch DUMAS und PÉLIGOT ermittelt. Die krystallinische Chlorwasserstoffverbindung des Terpenthinöles entdeckte 1803 KINDT, Apotheker in Eutin.

§ 272. Wacholderbeeröl. — Oleum Juniperi.

Die Wacholderbeeren geben bei der Destillation bis 1.2 pC ätherisches Öl von eigentümlichem Geruche und Geschmacke. Es besteht der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen, ohne Zweifel in stark wechselnden gegenseitigen Mengen. Der vorwiegende Anteil ist ein Terpēn von ungefähr 160° Siedepunct, welches mit Brom keine feste Verbindung eingeht. Erhitzt man aber dieses Terpēn auf 270°, so verwandelt es sich unter Erhöhung seines Siedepunctes um 20° in ein mit dem Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$ des Wurmsamenöles, dem *Cinēn*, übereinstimmendes Öl (vergl. bei Cajuputöl § 282, S. 417). Dieses gibt nunmehr in der § 269, S. 390 erwähnten Weise die bei 125° schmelzenden Krystalle $C^{10}H^{16}Br^4$. Das genannte Terpēn des Wacholderöles verbindet sich auch mit NOCl (§ 269, S. 391).

Über 175° gehen geringere Mengen des Öles über, welche vermutlich der Formel $C^{15}H^{24}$ entsprechen; in ausgereiften Früchten scheinen diese höher siedenden und schwereren Anteile reichlicher vorhanden zu sein.

Aus unreifen Früchten frisch destillirtes Öl zeigt 0.850 sp. Gew. bei 15° und ist in Weingeist wenig löslich. Das rohe Öl dreht die Polarisationsebene nach links; es verharzt auffallend rasch durch den Einfluss von Licht und Luft, wird dickflüssig, specifisch schwerer und löst sich nun reichlicher in Weingeist und Eisessig als frisches Öl. Mit trockenem Chlorwasserstoffgase gesättigt, liefert das Wacholderöl nicht eine feste Verbindung.

Geschichte. Oleum Juniperi „e granis" (aus den Früchten) wurde 1521 in der Ratsapotheke zu Braunschweig gehalten.

§ 273. Sevenbaumöl. — Oleum Sabinae.

Die Zweigspitzen des Sevenstrauches, *Juniperus sabina*, liefern bis 4 pC Öl; weit reicher sind die Früchte, welche jedoch nicht für sich destillirt werden. Das Öl ist der Träger des unangenehmen Geruches der Pflanze; es dreht die Polarisationsebene stark nach rechts und tritt mit Chlorwasserstoff nicht direct zu einer krystallisirten Verbindung zusammen.

Die bisherigen Beobachtungen über das Sabinaöl stimmen nicht überein; während einige derselben für die Anwesenheit eines Terpens sprechen, deuten andere darauf hin, dass der Hauptbestandteil des Öles der Formel $C^{10}H^{16}O$ angehöre. Das bei 161° siedende Terpen gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Terebinsäure, Terephtalsäure und Essigsäure.

Die der Sabina nahestehende *Juniperus virginiana* enthält ein Öl, welches mit demjenigen der ersteren nicht übereinstimmt.

Geschichte. Aqua, aber nicht Oleum Sabinae kommt in der Pharmacopoea Augustana vor, welche Adolf Occo 1597 für die Stadt Augsburg bearbeitete. Das Öl selbst war im XVIII. Jahrhundert in Deutschland ebenfalls im Gebrauche.

§ 274. Limonenöl. — Oleum Limonis s. Oleum Citri.

Gewinnung. Dieses Öl stammt von *Citrus Limonum* Risso, wird aber meist als Oleum Citri oder Oleum de Cedro bezeichnet und irrigerweise von den Fruchtschalen der *Citrus medica* Risso abgeleitet. Letztere, der Citronenbaum, wird selten angebaut, da er weit weniger einträglich ist.

Zur Gewinnung des Öles dienen die zu früh abfallenden, überhaupt die unansehnlichen, nicht gut verkäuflichen Limonen. In Messina und Palermo wird das Öl vermittelst eines

Schwammes gewonnen, wie bei Pomeranzenschalenöl angedeutet; in Mentone, Nizza und Umgegend werden die Limonen durch messingene Nadeln angestochen, welche in einer Schüssel, „Ecuelle à piquer", aufrecht stehen. Das Öl sammelt sich in einem Rohre, in welches der Grund der Schüssel ausläuft; ist ersteres voll, so wird das Öl abgegossen, der Klärung überlassen, vom wässerigen Safte abgehoben und endlich filtrirt. In neuerer Zeit hat man auch Maschinen eingeführt, in denen die Limonen in drehender Bewegung über Schneiden geführt werden, welche die Öffnung der Ölräume vollkommener bewerkstelligen. Werden die Schalen der so behandelten oder auch nicht gestochenen Limonen der Destillation mit Wasser unterworfen, so geht ein weit weniger feines Öl über. Nur wenn die Öle der Aurantieenfrüchte unmittelbar aus den Ölbehältern gesammelt werden, ist ihnen das volle Aroma eigen, wenn auch die chemische Natur des auf die eine oder die andere Art gewonnenen Öles im wesentlichen dieselbe bleibt. Der grösste Teil des unter dem Namen Citronenöl in den Handel gelangenden Öles wird in Messina und Palermo aus Limonen vermittelst des Schwammes gewonnen; man kann die Menge desselben auf mehr als 100 000 kg jährlich anschlagen, wozu über 100 Millionen Stück Limonen erforderlich sein mögen.

Zusammensetzung. Durch fractionirte Destillation erhält man aus dem Limonenöle eine geringe Menge eines unter 170° übergehenden Terpens, aber als Hauptbestandteil das bis ungefähr 180° siedende Limonen (Citren oder Hesperiden); dieser Kohlenwasserstoff, nicht aber der erstere, gibt das bei 105° schmelzende Bromid, $C^{10}H^{16}Br^4$. Wenn aber jenes, bei 170° destillirende, Terpen auf 270° erhitzt wird, so liefert es das bei 125° schmelzende Bromid, $C^{10}H^{16}Br^4$, welches S. 391, § 269 erwähnt ist.

Das Limonenöl enthält ferner einige Procente Cymen (S. 386 und 400) und endlich auch sauerstoffhaltige Anteile, namentlich einen vermutlich mit Cineol (S. 387) übereinstimmenden. Eine andere Portion des Limonenöles ist identisch mit Terpineol (§ 271, S. 397).

Der Destillationsrückstand besteht aus polymerisirten Terpenen (§ 268, II., S. 384) und wahrscheinlich zum Teil auch aus Estern eines Alcohols $C^{10}H^{17}(OH)$.

Aus dem schmierigen Absatze, welcher sich in grösseren Mengen des Limonenöles bildet, lassen sich nur wenige Procente eines krystallisirbaren Körpers, *Citroptēn*, gewinnen, welcher nicht mit dem Bergaptēn (§ 275, S. 406) übereinstimmt, indem es sich z. B. nicht verflüchtigen lässt.

Eine nunmehr auch in Westindien, z. B. auf Montserrat, angebaute Form der Limone, *Citrus Limetta* Risso (Lime der Engländer, Limetta in Italien), liefert ein wahrscheinlich dem Limonenöle sehr ähnliches Öl, welches sich jedoch durch den Geruch und geringere Rechtsdrehung unterscheidet.

Geschichte. Das Öl der Limonen und anderer verwandten Pflanzen wurde im XVI. Jahrhundert und ohne Zweifel schon früher in Italien reichlich destillirt.

§ 275. Bergamottöl. — Oleum Bergamottae.

Gewinnung. In Reggio und in der Gegend von Palermo wird eine Form der Citrus vulgaris gezogen, welche man ihrer gelben, sauer und bitterlich schmeckenden und eigentümlich wohlriechenden Früchte wegen als *Citrus Bergamia* Risso et Poiteau unterscheidet. Das Bergamottöl wird aus denselben nicht mehr vermittelst des Schwammes, sondern durch eine eigene Vorrichtung gewonnen, welche aus einer starken, blechernen, inwendig scharf gerippten Schüssel besteht, deren Mitte nach innen stark erhöht ist. Der sehr schwere Deckel, innen ebenfalls scharfe Rippen tragend, wird durch ein Zahnrad in rasche kreisende Bewegung gebracht, um die Ölräume der 6 bis 8 Bergamottfrüchte, mit welchen man die Vorrichtung auf einmal beschickt, aufzureissen. Das Öl fliesst durch kleine Löcher, die im Boden der Schüssel angebracht sind, in ein cylindrisches Gefäss, in welchem die ganze Vorrichtung steckt. 100 Früchte geben 80 bis 90 g Öl, welches stärker grün gefärbt ist, als das ehemals vermittelst des Schwammes

gewonnene; die Rückstände, obwohl weit weniger sauer als die Limonen, werden gepresst, um den Saft auf Citronsäure zu verarbeiten. Die jährliche Production von Bergamottöl beträgt ungefähr 60000 kg.

Eigenschaften. Die in Schichten von wenigen Millimetern Dicke noch deutliche grünlich-gelbliche Färbung des Bergamottöles beruht hauptsächlich auf der Gegenwart von Chlorophyll, welches sich spectroscopisch durch das Auftreten dunkler Bänder zu erkennen gibt. Das sp. Gew. des Öles beträgt 0.886 bis 0.888; es beginnt bei 170° zu sieden, aber der Siedepunct steigt fortwährend, so dass bis 195° ungefähr die Hälfte des Öles farblos und von da bis 240° schwach gelblich gefärbtes Öl übergeht. Diese Anteile sind von weit weniger angenehmem Geruche, als das rohe Öl; die Anteile des Destillates, welche bei steigenden Temperaturen aufgefangen werden, zeigen sich je länger, je weniger rechts drehend und die bei 300° übergehenden bräunlichen Anteile drehen die Polarisationsebene schwach nach links. Im Rückstande, der in der Retorte bleibt, schiessen nach längerer Zeit Krystallblättchen an.

Bergamottöl löst sich reichlicher in Weingeist (0.885 sp. Gew.) als die meisten anderen Aurantieenöle; 4 Teile des letzteren nehmen 1 Teil Schwefelkohlenstoff klar auf, trüben sich aber meistens bei stärkerem Zusatze. Durch alcoholische Auflösung von Eisenchlorid wird das Öl bräunlich gefärbt, nicht mehr aber, wenn es zuvor mit weingeistigem Kali gekocht worden war, auch nicht nach der Rectification.

Zusammensetzung. Das in dem Bergamottöle vermittelst der Bromverbindung nachweisbare *Limonēn* (§ 269, S. 390) scheint darin in untergeordneter Menge vorhanden zu sein.

Wenn man das frische Öl zur Klärung hinstellt, so lässt es einen schmierigen, gelblichen Absatz fallen, welcher sich in geringerer Menge auch später noch bei der Aufbewahrung des abgelagerten Öles bildet. Wird das Öl aus demselben vermittelst Weingeistes weggewaschen, der Absatz getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform umkrystallisirt, so erhält man weisse, federige, geruchlose Krystalle von *Bergaptēn*,

$C^{16}H^{12}O^5$. Bei längerem Verweilen am Lichte werden dieselben bräunlich. Das Bergaptēn schmelzt bei 187° und lässt sich nur bei grosser Vorsicht in geringen Mengen sublimiren, dagegen mit überhitzten Wasserdämpfen leicht übertreiben. Mit Hydroxylamin gibt das Bergaptēn dem Camphoroxim (§ 297, S. 455) entsprechende Nadeln.

Geschichte. Die Bergamotte scheint erst im XVII. Jahrhundert in Italien in der Cultur entstanden und ihren Namen wegen einiger Ähnlichkeit mit einer besonderen Art Birne erhalten zu haben, welche Bergamotta hiess. Dieser letztere Ausdruck gehört der türkischen Sprache an; beg armôdi bedeutet Herrenbirne. — 1688 wurde Bergamottöl in deutschen Apotheken, z. B. in Giessen, gehalten.

§ 276. Pomeranzenschalenöl. — Oleum Aurantiorum corticis.

Darstellung. Dieses Öl wird von den Schalen des bitterfrüchtigen Pomeranzenbaumes, *Citrus vulgaris* Risso, gewonnen, welcher in Frankreich Bigaradier heisst.

Die Ölräume der Fruchtschalen werden entleert, indem man letztere mit der Hand quetscht und gegen einen Schwamm presst; das von demselben aufgesogene Öl wird in ein irdenes Gefäss ausgedrückt, worin sich das Wasser absetzt. Statt dieses in Messina üblichen Verfahrens bedient man sich in Südfrankreich der bei Limonenöl beschriebenen „Ecuelle à piquer". Man erhält ungefähr $2^1/_8$ pC von frischen Schalen. Die jährliche Ausfuhr Messinas beträgt ungefähr 30000 kg.

Eigenschaften. Das Bigaradeöl besitzt einen besonderen, angenehmen Geruch und schmeckt bitter, mischt sich nicht klar mit gleichviel Weingeist von 0.88 sp. Gew. und dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Zusammensetzung. Es besteht beinahe ganz aus einem bei 176° siedenden Terpēn, dem *Limonēn* oder *Hesperidēn*, welches in der Seite 390 angegebenen Art Krystalle $C^{10}H^{16}Br^4$ liefert, deren Schmelzpunct bei 105° liegt. Mit

Äther verdünnt und mit HCl gesättigt (S. 385), geht das Bigaradeöl grösstenteils in das bei 50° schmelzende Dihydrochlorid, $C^{10}H^{16}(HCl)^2$, über. Wenn man das Öl mehrere Stunden lang auf 270° erhitzt, so wird es zum Teil „polymerisirt" (§ 268, II., S. 384), zum Teil erhält es die Eigenschaft, nunmehr das (S. 390 genannte) bei 125° schmelzende Cinëntetrabromid zu liefern; zugleich wird der Siedepunct des Terpëns erhöht.

Das Pomeranzenschalenöl scheint ferner in geringer Menge einen dem Citroptën ähnlichen Körper zu enthalten.

Die Schalen der süssen Pomeranze (Orange oder Apfelsine, in Frankreich oft Orange Portugal genannt) geben ein Öl von viel weniger feinem Geruche, welches unter dem Namen *Portugalöl* hauptsächlich zur Verdünnung theurerer Öle gebraucht wird.

Geschichte. Das Öl der Pomeranzenschalen war in der ersten Hälfte des XVII. Jahrhunderts in den deutschen Apotheken zu haben.

§ 277. Pomeranzenblütenöl. Neroliöl. — Oleum florum Aurantii.

Darstellung. Die frischen Blüten von *Citrus vulgaris* Risso, dem bitterfrüchtigen Pomeranzenbaume, liefern bei der Destillation mit Wasser eine geringe Menge dieses äusserst wohlriechenden Öles, welches seines hohen Preises wegen mit dem ätherischen Öle der Blätter und Früchte des genannten Baumes und der mit ihm verwandten Arten, der sogenannten *Essence de petit grain*, auch wohl mit Bergamottöl, verdünnt in den Handel gebracht zu werden pflegt. Reines Öl ist bräunlich; giesst man eine dünne Schicht Weingeist auf dasselbe und bewegt es hin und her, so erscheint besonders die Berührungsfläche schön violett fluorescirend. Die Lösung schmeckt bitterlich.

Eigenschaften. Das Neroliöl dreht die Polarisationsebene nach rechts und nimmt in Berührung mit gesättigter Auf-

lösung von Natriumbisulfit eine prächtige, beständige Purpurfarbe an. Der grösste Teil geht bei 185° bis 195° über und zeigt jene Fluorescenz sehr deutlich. Wird der Rückstand mit gleichviel absolutem Alcohole verdünnt und Wasser bis zu eben beginnender Trübung zugetröpfelt, so erheben sich in geringer Menge krystallinische Flocken von *Neroli-Stearoptēn* an die Oberfläche. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Weingeiste erhält man dasselbe farblos und geruchlos; es schmelzt bei 55° und ist ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Frisches Neroliöl gibt etwas mehr als älteres, doch nicht über ein Procent dieses Stearoptēns, auch *Aurade* genannt.

Obwohl sehr wenig löslich in Wasser, erteilt das Pomeranzenblütenöl demselben bei der Destillation doch seinen Wohlgeruch, besonders wenn die Blumenblätter ohne Kelche verarbeitet werden; das im Süden dargestellte Destillat, *Aqua florum Aurantii* s. *Naphae*, ist feiner. Es schmeckt bitterlich und nimmt auf Zusatz von Salpetersäure rote Farbe an. Da es oft in Kupferflaschen versendet wird, so ist es auf Metallgehalt zu prüfen.

Geschichte. Aqua Naphae wurde in deutschen Apotheken schon 1680 gehalten.

Das Neroliöl wird hauptsächlich in Grasse, Cannes und Nizza dargestellt; es wurde schon 1598 von PORTA in Neapel beschrieben und erhielt 100 Jahre später den Namen Neroli mit Bezug auf die römische Stadt Nerola oder Neroli nördlich von Tivoli.

§ 278. Rosmarinöl. — Oleum Rosmarini vel Anthos.

Durch Destillation der Blätter des Rosmarinstrauches erhält man gegen 1 pC ätherischen Öles, welches in grösserer Menge in Grasse in der Provence, auch bei Città vecchia, auf der dalmatischen Insel Lesina dargestellt wird. Es besteht der Hauptsache nach aus links drehendem Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, der bei 165° siedet und mit Leichtigkeit Terpinhydrat (§ 271,

S. 397), sowie auch Cymēn liefert. Aus dem sauerstoffhaltigen Anteile des Rosmarinöles krystallisiren in der Kälte bis 5 pC Borneol (§ 297, S. 454) und bis 8 pC gewöhnlichen Camphers heraus.

Geschichte. RAIMUNDUS LULLUS stellte zu Anfang des XIV. Jahrhunderts Rosmarinöl dar, reiner wurde es wohl zu Ende des XVI. Jahrhunderts von PORTA erhalten; in dieser Zeit war es auch in deutschen Apotheken zu treffen. Aus dem Rosmarinöle krystallisirender Campher ist 1685 von KUNCKEL bemerkt worden.

§ 279. Kamillenöl. — Oleum Chamomillae.

Frische, getrocknete Kamillen geben nur Bruchteile eines Procentes an ätherischem Öle; die Ausbeute ist am günstigsten bei Anwendung der Dampfdestillation. Weit weniger Öl geben längere Zeit aufbewahrte Blüten. Es ist von prachtvoller, so gesättigt blauer Farbe, dass es in Schichten von 4 bis 5 mm Dicke schon undurchsichtig erscheint. Bei 0° wird es dickflüssig, ohne jedoch selbst bei viel niedrigerer Temperatur zu krystallisiren oder überhaupt zu erstarren. Bei Abschluss von Luft ist die Farbe des Öles sehr haltbar; bei Luftzutritt wird es bald braun. Es ist in Weingeist etwas schwer löslich; durch weingeistiges Ätznatron wird das Öl in der Wärme braun.

Dasselbe besteht aus einem farblosen, stark und angenehm nach Kamillen riechenden Öle, $C^{10}H^{16}O$, das bei 150 bis 165° übergeht, einem ebenfalls ungefärbten, bis etwa 255° abdestillirenden Anteile, vermutlich von der Formel $C^{10}H^{16}$ und endlich dem zwischen 270° bis 300° mit blauer Farbe übergehenden, wenig riechenden Öle, welchem die Zusammensetzung $C^{20}H^{32}O^2$ zuzukommen scheint. Es ist dickflüssig und tritt an Kalium leicht seinen Sauerstoff ab, indem es in einen farblosen, bei 254° siedenden Kohlenwasserstoff übergeht. Ein ganz ähnliches, vermutlich identisches, blaues Öl erhält man durch trockene Destillation des Galbanumharzes. Wahrschein-

lich sind die aus den blauen Ölen zu gewinnenden Kohlenwasserstoffe polymerisirte (§ 268, S. 384) Terpēne.

Wird das Kamillenöl mit verdünnter Ätzlauge gewaschen, so gehen Fettsäuren, namentlich Caprinsäure, $C^{10}H^{20}O^2$, in die wässerige Flüssigkeit über.

Geschichte. Das Kamillenöl ist seiner Farbe wegen schon 1588 von dem Nürnberger Arzte und Botaniker JOACHIM CAMERARIUS hervorgehoben und 1608 in deutschen Apotheken gehalten worden. Um ein billigeres Öl zu erhalten, wurden früher die Kamillen oft mit Citronenöl destillirt und dadurch ein meist nur grünlich gefärbtes Öl erhalten.

§ 280. Rosenöl. — Oleum Rosae.

Gewinnung. Das Rosenöl wird durch Destillation der Blüten einer halbgefüllten Rose gewonnen, welche man in grosser Menge am Südabhange des Balkans, hauptsächlich in der Gegend von Kisanlik, anbaut. Das zuerst übergegangene Wasser wird wieder in die sehr einfachen kupfernen Blasen zurückgegeben, bis sich Öltropfen an der Oberfläche des Destillates zeigen, worauf dieses während einiger Tage bei einer Temperatur, welche nicht unter 15° sinkt, der Ruhe überlassen bleibt. Alsdann wird das Öl abgeschöpft und das Wasser wieder zur Destillation verwendet.

Kisanlik liefert jährlich ungefähr 2000 kg des Öles, welches zunächst nach Constantinopel geht.

Eigenschaften. Dasselbe ist über 18° eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 0.870 bis 0.890 sp. Gew., welche die Polarisationsebene sehr wenig nach rechts ablenkt. Bei tieferen Temperaturen krystallisiren in dem Öle mehr oder weniger beträchtliche Mengen Stearoptēn heraus, welche das Öl so durchsetzen, dass es eine ziemlich feste, durchsichtige Masse darstellt. Der Erstarrungspunct des Öles von Kisanlik schwankt von ungefähr 11° bis 16°. Der Geruch des Öles ist weit weniger angenehm als der des Rosenwassers.

Das Rosenöl verdankt denselben einem sauerstoffhaltigen,

noch nicht untersuchten Öle, welches von einem geruchlosen, krystallisirbaren Kohlenwasserstoffe begleitet ist, dessen Menge in gutem Öle bis 20 pC betragen kann. Man erhält letzteren am besten, wenn man Rosenöl so erstarren lässt, dass der flüssige Anteil nach dem Umschütteln von dem auskrystallisirten Stearoptēn abgegossen werden kann. Dieses wird in wenig Chloroform gelöst und in der Kälte durch Zusatz von Eisessig oder von Weingeist ausgefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig Weingeist und nachdem man es tagelang bei 100° erhalten hat, verliert das Stearoptēn den Geruch des ihm hartnäckig anhängenden Öles und nimmt sogar einen unangenehmen Fettgeruch an. Die Krystalle sind sehr leicht und weich, und zeigen unter dem Microscope abgestumpfte, sechsseitige Pyramiden oder auch gekrümmte Umrisse. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{16}H^{34}$, wonach dieser Bestandteil des Rosenöles in die Classe der Paraffine gehört (§ 172). Mit rauchender Salpetersäure behandelt, gibt das Rosenparaffin Bernsteinsäure und riechende Fettsäuren (S. 179 und 212), wie andere Paraffine und die Fettkörper. Vermutlich stammt dieses Stearoptēn von der Epidermis der Kelche und Blumenblätter der Rosen. In Leipzig 1884 destillirtes, sehr feines Rosenöl lieferte 28 pC des Stearoptēns, ein in London destillirtes, allerdings sehr geringes Rosenöl gab 68 pC; sehr gutes Öl vom Balkan 9.80 pC.

Der Geruch der Blüten der *Gentiana purpurea* L. in den Alpen erinnert an denjenigen der Rosen; auch den Blüten der indischen Composite *Sphaeranthus indicus* L. (Inuloïdeae) wird Rosengeruch nachgerühmt, wie nicht minder dem sogenannten Rosenholze, der Wurzel des canarischen *Convolvulus scoparius*, welche früher als Lignum rhodium bekannt war.

Prüfung. Dem bulgarischen Rosenöle setzen die Producenten das ihm nicht unähnlich riechende Öl des *Andropogon Schoenanthus* L. zu. Dieses stattliche Gras wird im centralen und nördlichen Teile Indiens angebaut und das daraus gewonnene Öl, Rusa-Öl in Indien, Geranium-Öl, Palmarosa-Öl in

Europa genannt, oft durch herumziehende Händler nach der Türkei gebracht. Statt dasselbe dem Rosenöle zuzusetzen, besprengt man wohl auch die zur Destillation bestimmten Rosen damit. Dieses indische Grasöl kann auf optischem Wege nicht erkannt werden, da es ein nur sehr schwaches Rotationsvermögen besitzt; jedoch verträgt das Rosenöl nicht allzuviel davon, weil das Grasöl in der Kälte flüssig bleibt, also den Beginn der Krystallisation des Stearoptēns auf niedrigere Temperatur herabsetzt. Diese Erstarrungstemperatur darf nicht unter 11° liegen; scheiden sich Krystalle des Stearoptēns aus, so ist jedoch die Abwesenheit des Grasöles keineswegs bewiesen. In kühleren Lagen oder in nördlichen Ländern destillirtes Rosenöl pflegt nämlich viel reicher an Stearoptēn zu sein, kann also mit viel Grasöl verdünnt werden, ohne dass dadurch dem Stearoptēn die Fähigkeit genommen würde, bei der gewöhnlichen Temperatur herauszukrystallisiren.

Selten wird wohl die Verfälschung des Rosenöles im Zusatze von gewöhnlichem Paraffin oder Walrate bestehen. Dieser scheidet sich in grösseren Blättern aus, als das Rosenparaffin und schmilzt bei 45° bis 50°, wie auch manche Paraffinsorten, während der Schmelzpunct des Rosenstearoptēns bei 38° liegt. Die Abscheidung des letzteren wäre daher zu empfehlen, wenn auf jene Zusätze geprüft werden soll. Die Darstellung von Palmitinsäure (nach § 234, S. 243) würde noch bei geringen Mengen Walrat ausführbar sein, während allerdings ein Paraffin von niedrigem Schmelzpuncte sich nicht leicht erkennen liesse.

Das eigentliche Geraniumöl, von *Pelargonium* - Arten, welche in Algerien und Südfrankreich cultivirt werden, besonders *P. roseum* WILLD., dreht stark links und rötet wegen der darin aufgelösten Pelargonsäure mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier sehr stark, was weder bei Rosenöl, noch bei Grasöl der Fall ist.

Geschichte. Das Rosenöl der alten Welt war nicht ätherisches, sondern nur fettes Öl, welches mit Rosen digerirt wurde. Im Mittelalter wurde viel Rosenwasser gebraucht und endlich

bei dessen Darstellung auch wohl das Rosenöl beobachtet. Die früheste Kunde davon gaben 1582 HIERONYMUS ROSSI aus Ravenna und 1589 J. B. PORTA; in deutschen Apotheken wurde ätherisches Rosenöl seit dem Ende des XVI. Jahrhunderts gehalten.

§ 281. Baldrianöl. — Oleum Valerianae.

Darstellung. Frische Baldrianwurzel liefert, je nach dem Standorte, an welchem sie gesammelt wurde, und je nach der Jahreszeit $^1/_2$ bis 1 pC ätherischen Öles, welches, sogleich destillirt, nicht sauer ist. Getrocknete Wurzel gibt ein baldriansäurehaltiges Öl.

Eigenschaften. Dasselbe ist schwach gelblich oder bräunlich, mit einem grünlichen Schimmer, nicht ganz dünnflüssig, von ungefähr 0.938 sp. Gew. bei 0°, von starkem, eigentümlichem Geruche und Geschmacke.

Zusammensetzung. In dem Baldrianöle sind nachgewiesen: a) ein bei 157° siedendes Terpēn, welches mit HCl eine krystallisirbare Verbindung liefert. b) Ester des flüssigen Alcohols $C^{10}H^{17}(OH)$. Die betreffenden Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Baldriansäure; diese Ester bilden die Hauptmasse des Öles. c) Eine bei ungefähr 300° siedende, farblose Verbindung $(C^{10}H^{17})^2O$, welche als Äther des unter b genannten Alcoholes aufzufassen ist. Destillirt man den Äther über schmelzendem Ätzkali, so geht eine dunkelblaue Flüssigkeit über. Mit trockenem Chlorwasserstoffe, mit PCl^5 oder mit Salpetersäure färbt sich diese Flüssigkeit purpurn, violett, bis blau. — d) Eine krystallisirbare, wahrscheinlich mit dem Borneole (§ 297, S. 454) übereinstimmende Verbindung, welche sich leicht zu gewöhnlichem Campher oxydiren lässt.

Wird zuletzt der braune, dickflüssige Rückstand noch weiter erhitzt, so gibt er ein Öl von ebenso *tiefblauer Farbe*, wie das Kamillenöl. Hiermit hängen die Farbenreactionen zusammen, welche das Baldrianöl darbietet. Verdünnt man es

z. B. mit 20 Teilen Schwefelkohlenstoff und fügt 1 Teil concentrirter Schwefelsäure zu, so wird das Öl rot, dann grünlich und auf Zusatz von 1 Teil Salpetersäure (1.20 sp. Gew.) prachtvoll violett oder blau. $^1/_{20}$ Tropfen des Öles genügt, um diese Färbungen hervorzurufen; sie gelingen auch mit Baldriantinctur. Ebenso oder doch sehr ähnlich verhalten sich die Öle des Dipterocarpus-Balsams (Gardschanbalsams), des Pelargoniumkrautes (sogenanntes Geraniumöl) und der Pichurimsamen von Nectandra-Arten (Lauraceae), sowie das Myrrhenöl.

Wenn es sich darum handelt, die Baldriansäure zu gewinnen, so empfiehlt es sich, die gepulverte Wurzel mit ein wenig verdünnter Ätzlauge zu kochen, um die Ester zu zersetzen. Hierauf wird das Alkali neutralisirt und ein Überschuss von Säure zugesetzt, um die Baldriansäure frei zu machen. Man erhält auf diese Art bis 5 pC derselben, bezogen auf das Gewicht des Öles.

Geschichte. Das Baldrianöl ist erst in neuerer Zeit dargestellt worden. — Vergl. § 202, I., S. 140.

§ 282. Cajuputöl. — Oleum Cajuput.

Die Blätter der *Melaleuca Leucadendron* L., namentlich der früher als besondere Art, Melaleuca minor SMITH, unterschiedenen Varietät des Baumes, werden auf Celebes und auf der kleinen Insel Buru, in der Gruppe der Molukken, in einfachster Weise destillirt, um das ätherische Öl zu gewinnen, welches nach dem dortigen Namen des Baumes, Kaju puti (weisses Holz), Cajuputöl heisst.

Es ist sehr dünnflüssig, von 0.916 bis 0.926 sp. Gew. bei 20°, von schön hellgrüner Farbe, aromatischem, bitterlichem Geschmacke, der auch an Campher erinnert, mit dessen Geruch derjenige des Cajuputöles nahezu übereinstimmt.

Die grüne Farbe rührt von einer nur wenige Tausendstel betragenden Menge Kupfer her, welche das Öl bei der Destillation oder Aufbewahrung in kupfernen Gefässen aufnimmt.

Es beträgt so wenig, dass sehr verdünnte Salzsäure, welche man mit dem Öle schüttelt, demselben das Kupfer entzieht, ohne selbst gefärbt zu werden, wie ja häufig anorganische Kupferverbindungen weniger gefärbt sind, als organische. In einer Platinschale, in welcher nachher die kupferhaltige Salzsäure mit Zink in Berührung gebracht wird, schlägt sich ein schwarzer Fleck nieder, der schon beim Reiben Kupferfarbe annimmt. Befeuchtet man den Fleck mit Bromwasser, so verschwindet er und wird nach völligem Austrocknen auf dem Wasserbade wieder als schwarzes Kupferbromid sichtbar; eine Spur concentrirter Schwefelsäure, die man dazu fliessen lässt, wirkt zunächst nicht auflösend. Rascher lässt sich das Kupfer in dem Öle nachweisen, indem man einen Papierstreifen mit einer Lösung von Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) in 100 Wasser tränkt, nach dem Eintrocknen mit frischer Guaiakholztinctur befeuchtet, wieder trocknet und nun den Streifen mit dem Öle bestreicht. Die Gegenwart des Kupfers verrät sich durch tief blaue Färbung des Papieres.

Es ist wahrscheinlich deshalb Gebrauch geworden, das Cajuputöl grün gefärbt in den Handel zu bringen, weil es bei der Destillation mit Kupfer in Berührung kam, auch wohl in kupfernen Flaschen versendet wurde, so dass man gewohnt war, es grün zu sehen. Auch andere ätherische Öle nehmen leicht Kupfer auf, verlieren aber nach einiger Zeit die grüne Farbe, während das Cajuputöl sie behält.

Für die pharmaceutische Verwendung ist das Öl nach Vorschrift einiger Pharmacopöen durch Rectification zu entfärben. Hierbei werden auch einige Procente Harz beseitigt, welche das rohe Öl enthält.

Das Cajuputöl mischt sich nicht klar mit Schwefelkohlenstoff. In der bei Terpenthinöl, S. 397, angegebenen Weise auf Salpetersäure (oder auch Schwefelsäure) und Weingeist geschichtet, liefert dasselbe langsamer als das Terpenthinöl Krystalle von Terpinhydrat.

Mit $^1/_8$ Volum Alcohol verdünntes Cajuputöl gibt beim Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoffe Krystalle der Ver-

bindung $C^{10}H^{16}(HCl)^2$, welche für sich oder mit Kalilauge destillirt das flüssige Chlorhydrat $C^{10}H^{16}HCl$ liefern; Salpetersäure und Chlorwasserstoff führen dasselbe in die krystallisirbare Verbindung $C^{10}H^{16}Cl^2$ über.

Das Cajuputöl besteht fast ganz aus dem bei 176° bis 177° siedenden *Cajuputol*, einer Flüssigkeit von 0.9229 sp. Gew. bei 16°, welche die Polarisationsebene nach links ablenkt, sonst aber mit dem Hauptbestandteile des Wurmsamenöles, dem *Cineol*, übereinstimmt; diesem geht jedoch das Rotationsvermögen ab. Das Cajuputol mag daher als *Links-Cineol* bezeichnet werden. Man erhält es, indem man rohes, mit leichtflüchtigem Petroleum verdünntes Cajuputöl mit wasserfreiem Chlorwasserstoffe sättigt. Die alsbald auftretenden Krystalle $(C^{10}H^{18}O)^2HCl$, gehörig von der Mutterlauge getrennt, zerfallen in Berührung mit Wasser sofort in Salzsäure und Cajuputol. Letzteres kann unzersetzt über Natrium rectificirt werden.

Der grösste Teil des Öles der Blätter des *Eucalyptus globulus* stimmt ebenfalls mit dem Links-Cineol überein.

Im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, spaltet sich das salzsaure Cajuputol: $(C^{16}H^{18}O)^2HCl = 2\,OH^2 + HCl + 2\,C^{10}H^{16}$. Diese Zersetzung tritt schon ein, wenn man trockenen Chlorwasserstoff durch siedendes Cajuputöl führt. Unter anderen Umständen liefert das Cajuputöl auch wohl Terpēn-Derivate.

Das Brom wirkt, je nach den Mengenverhältnissen, in verschiedener Weise auf Cajuputol ein. Lässt man wenig Bromdampf in ein Reagirrohr fallen, dessen Wandungen schwach mit rohem Cajuputöle befeuchtet sind, so bilden sich weisse Krystallnadeln $C^{10}H^{16}Br^4$, welche jedoch alsbald wieder verschwinden und eine dunkelgrüne Flüssigkeit liefern. Wird diese nach und nach mit Bromdampf gesättigt und monatelang hingestellt, so krystallisiren schwarzgrüne Blättchen heraus. Um diese rein zu erhalten, muss man reines Cajuputol mit leichtflüchtigem Petroleum verdünnen und allmählich Brom zu-

setzen. Dann erhält man zunächst rötliche Nadeln $C^{10}H^{18}OBr$, bei guter Abkühlung und reichlicher Zufuhr von Brom prächtige, rote Krystalle $C^{10}H^{18}OBr^2$, aber weder diese, noch jene Verbindung sind haltbar; die Krystalle zerfallen, indem Kohlenwasserstoffe entstehen, z. B.:

$$C^{10}H^{18}OBr^2 = OH^2 + 2HBr + C^{10}H^{14}$$
$$C^{10}H^{18}OBr^2 = OH^2 + 2Br + C^{10}H^{16}.$$

Ist Brom genug vorhanden (im ersteren Falle muss es zugesetzt werden), so verbindet es sich sofort mit den Kohlenwasserstoffen zu weissen Krystallschuppen. Die Verbindung $C^{10}H^{16}Br^4$ erhält man, wie oben erwähnt, ohne weiteres, wenn man Brom in das rohe Cajuputöl tropft.

Das Bromcajuputol, mit Wasser erhitzt, liefert Cymēn (§ 271, S. 400): $C^{10}H^{18}OBr^2 = OH^2 + 2HBr + C^{10}H^{14}$.

Zu Jod verhält sich das Cajuputol ähnlich wie zu Brom: erwärmt man z. B. 5 Teile rohes Cajuputöl auf 50° und trägt 1 Teil Jod allmählich ein, so dass die Temperatur nicht viel höher steigt, so erhält man bald einen Krystallbrei, von welchem das flüssig gebliebene Öl abgegossen wird. Die grünen Krystalle trocknet man rasch auf einer Thonplatte und löst sie in wenig warmem Eisessig, worauf beim Erkalten metallglänzende Blättchen, $C^{10}H^{18}OJ^2$, anschiessen, welche sich jedoch nicht einmal in der Mutterlauge selbst aufbewahren lassen.

Giesst man Cajuputöl nach und nach zu Schwefelkohlenstoff, welcher Phosphor und Jod in Auflösung enthält, so scheidet sich roter Phosphor ab und die dunkle Flüssigkeit gibt nach wochelangem Stehen dunkelgrüne, metallglänzende Flitter der ebenfalls wenig beständigen Verbindung $C^{10}H^{16}HJ$, die in Alcohol und Äther löslich und selbst durch siedende Ätzlauge nicht zersetzbar sind; in warmem Eisessig lösen sie sich reichlich und schiessen beim Erkalten in prachtvollen grossen Prismen an.

Sättigt man Cajuputol bei guter Abkühlung mit wasserfreiem Jodwasserstoffe (§ 269, II., S. 392), so erhält man weisse

Krystalle, $C^{10}H^{18}J^2$, aus welchen sich vermittelst Anilin nach Seite 392 *Cajuputēn*, $C^{10}H^{16}$, darstellen lässt, das bei 181° siedet und mit Brom bei 125° schmelzende, weisse Krystalle, $C^{10}H^{16}Br^4$, liefert. Das Cajuputēn erweist sich demnach übereinstimmend mit dem entsprechenden Kohlenwasserstoffe „Cinēn" des Wurmsamenöles.

Cajuputol mit Phosphorsäureanhydrid wiederholt destillirt, verwandelt sich allmählich in *Cajuputēn*, $C^{10}H^{16}$; schliesslich entstehen polymere, höher siedende, dickliche und fluorescirende Öle, *Isocajuputēn* und *Paracajuputēn*.

Es bleibt noch zu beweisen übrig, ob Cajuputēn in dem rohen Cajuputöle vorhanden ist.

Geschichte. In Indien vermutlich seit langem in Anwendung, wurde das Cajuputöl 1702 zuerst durch Rumphius in Europa bekannt und gelangte seit 1717 in norddeutsche Apotheken.

§ 283. Anisöl. — Oleum Anisi.

Vorkommen. Darstellung. Die Anisfrüchte geben gegen 3 pC Öl, welches besonders aus der bei Charkow, in Südrussland, angebauten Sorte in vorzüglicher Güte gewonnen wird. Die Menge des nur allein in Leipzig alljährlich destillirten Öles übersteigt bei weitem 20 000 kg.

Eigenschaften. Dasselbe ist farblos, von dem angenehmen Geruche und milden, süssen Geschmacke des Anis; sp. Gew. bei 15° bis 0.985. In niedrigerer Temperatur, meist schon zwischen 15° und 10°, erstarrt es zu einer harten Krystallmasse, welche sich bei 17° wieder verflüssigt.

Das beste Anisöl enthält gegen 90 pC *Anethol*, $C^6H^4(C^3H^5)OCH^3$, begleitet von einem mit Terpenthinöl isomeren Öle; letzterem allein kommt Rotationsvermögen zu, so dass das Anisöl die Polarisationsebene nur sehr wenig ablenkt.

Das Anethol erhält man durch Auffangen des bei der Rectification des Anisöles zwischen 230° und 234° übergehenden Anteiles, den man in der Kälte krystallisiren lässt,

zwischen Löschpapier presst und nochmals in derselben Weise behandelt oder durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeiste reinigt; letzterer wird durch Pressen oder Schmelzen der Krystalle beseitigt. Das Anethol besitzt den Anisgeruch; es schmilzt bei 23°.5 und siedet bei 232°, sein sp. Gew. beträgt 1.014 bei 12°, 0.9849 bei 25°; bei längerer Aufbewahrung verflüssigen sich bisweilen die Krystalle und bilden sich dann selbst bei —15° nicht wieder. Ebenso büsst geschmolzenes, der Luft ausgesetztes Anethol die Krystallisationsfähigkeit ein.

Das Anethol ist zu betrachten als paramethoxylirtes Phenylpropylen, $C^6H^4\,(CH:\overset{1.}{C}H.CH^3)\,\overset{4.}{O}CH^3$.

Wird 1 Mol. Anethol in viel Äther gelöst, 1 Atom Brom unter guter Abkühlung zugetropft und der Äther verjagt, so entsteht ein braunes Öl, das bald in Krystalle, $C^{10}H^{12}OBr$, übergeht, welche aus warmem Äther oder Chloroform farblos anschiessen und bei 67° schmelzen. Schüttelt man nach und nach kleine Mengen Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) mit Anisöl, so wird das Anethol unter Rotfärbung in das gleich zusammengesetzte, nicht leicht krystallisirende und in Alcohol wenig lösliche *Anisoïn* verwandelt. Ausserdem entsteht beim Schütteln von Anisöl mit concentrirter Schwefelsäure auch eine Sulfonsäure, $C^{10}H^{12}SO^4$, deren Salze sich mit Eisenchlorid violett färben.

Wenn 2 Teile Anethol, mit 7 Teilen trockenem Chlorzink zusammengerieben, überhitztem Wasserdampfe ausgesetzt werden, so destillirt *Metanethol* über, ungefähr 5 bis 10 pC vom Gewichte des Anethols betragend. Von letzterem, dessen procentische Zusammensetzung das Metanethol noch besitzt, unterscheidet es sich durch Geruchlosigkeit, durch die Krystallform und den hohen, bei 132° liegenden Schmelzpunct. Mit Schwefelsäure liefert das Metanethol eine in Wasser lösliche Sulfonsäure.

Wird Anethol mit 6 Teilen Salpetersäure (1.26 sp. Gew.) eine Stunde lang gekocht, so entstehen Essigsäure, *Anisaldehyd* und *Aniscampher:*

$$2\,C^{10}H^{12}O + 2\,OH^2 + O = C^2H^4O^2 + C^8H^8O^2 + C^{10}H^{16}O$$

Anisaldehyd. Aniscampher.

Anisaldehyd, $C^6H^4(CHO)OCH^3$, ist eine bei 248° siedende Flüssigkeit, welche im Gegensatze zum Anethol mit Bisulfiten krystallisirende Verbindungen bildet; der Aniscampher ist ebenfalls flüssig und siedet bei 193°. Er liefert mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure *Anissäure*, $C^6H^4(OCH^3)COOH$, welche sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Jodmethyl und Paraoxybenzoësäure (§ 251, S. 314) überführen lässt: $C^6H^4(OCH^3)COOH + HJ = CH^3J + C^6H^4(OH)COOH$; umgekehrt ist auch Anissäure aus Paraoxybenzoësäure dargestellt worden.

Die Anissäure wird rein erhalten, indem man sie zunächst an Ammoniak bindet, das Ammoniaksalz wiederholt umkrystallisirt und mit Salpetersäure zerlegt. Aus heissem Wasser krystallisirt die Anissäure in grossen, rhombischen Säulen, welche bei 175° schmelzen und bei 280° sieden; die Säure ist geruchlos, reichlich in siedendem, nicht in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Äther löslich.

Das Anisaldehyd wird durch Wasserstoff leicht in Anisalcohol, $C^6H^4(OCH^3)CH^2OH$, übergeführt, welcher bei 28° schmelzende, harte Krystalle bildet.

Gibt man Natriumnitrit zu einer Auflösung des Anethols in Eisessig, so bilden sich die beiden Verbindungen:

$C^6H^4.C^3H^5(N^2O^3)OCH^3$ und $C^6H^4.C^3H^5(NO)^2OCH^3$,

die letztere schmilzt bei 97° und zersetzt sich bei 240°. Auch mit Nitrosylchlorid (§ 269, S. 391) tritt das Anethol zusammen.

Wird Anethol mit geschmolzenem Kali längere Zeit erhitzt und der wässerige Auszug der Schmelze mit Salzsäure neutralisirt, so erhält man Flocken von *Anol*, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die bei 93° schmelzenden Krystalle dieses Körpers sind das Phenol, $C^6H^4(OH)C^3H^5$, des Anethols.

Das Anethol bildet auch den Hauptbestandteil des Öles des Sternanis (Früchte von *Illicium anisatum* Loureiro), des Fenchelöles, des Öles von *Artemisia Dracunculus* L. (Estragon),

sowie auch des Öles der Wurzel der von Canada bis Virginia und Oregon weit verbreiteten Umbellifere *Osmorrhiza longistylis* RAFINESQUE. — Der sehr geringe Unterschied zwischen dem Öle des Anis und demjenigen des Sternanis macht sich fühlbar, wenn man z. B. damit versetzten Branntwein kostet. Der Sternanis gibt 5 pC Öl, welches aus Südchina und aus den nordöstlichen Gegenden von Annam in beträchtlicher Menge auf den Markt kommt.

Geschichte. Die Krystallisationsfähigkeit des Anisöles und Fenchelöles wurde schon um 1540 von VALERIUS CORDUS hervorgehoben, welcher vorzüglich ersteres deshalb mit Walrat verglich.

§ 284. Fenchelöl. — Oleum Foeniculi.

Die verschiedenen Sorten der Fenchelfrüchte liefern $3^1/_2$ bis 7 pC Öl, welches sich von dem Anisöle hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass es viel reicher an Kohlenwasserstoff zu sein pflegt, daher auch die Polarisationsebene stark rechts dreht und erst bei niedrigeren Temperaturen Anethol auskrystallisen lässt; ausserdem ist auch der Geruch und Geschmack des Fenchelöles eigentümlich. Das in Südfrankreich, besonders in Nîmes, aus dem süssen oder römischen Fenchel gewonnene Öl wird seines milden, süssen Geschmackes wegen besonders geschätzt; es dreht stärker, als die anderen Sorten, vermutlich, weil es immer am wenigsten Anethol enthält.

Zum officinellen Gebrauche muss das Fenchelöl von einem Teile des Kohlenwasserstoffes durch Rectification befreit sein, so dass es ein sp. Gew. von mindestens 0.965 erlangt und in Weingeist von 0.892, sowie in Essigsäure (1.064 sp. Gew.) löslich ist.

Geschichte. (Vergl. bei Oleum Anisi.) — Fenchelöl wurde 1609 in der Ratsapotheke zu Braunschweig gehalten.

§ 285. Nelkenöl. — Oleum Caryophylli.

Gewinnung. Vorkommen. Die Gewürznelken enthalten bis 20, die Nelkenstiele bis 5 pC ätherischen Öles, welches hauptsächlich aus Eugenol und einem Kohlenwasserstoffe besteht. Eugenol ist auch sonst einigermassen verbreitet und findet sich z. B. im Nelkenpfeffer (Früchtchen von *Pimenta officinalis* LINDLEY) und in den Blättern von *Pimenta acris* WIGHT (Amomis acris BERG, Myrcia acris DC). Die Familie der Lauraceen hat Eugenol aufzuweisen in der Nelkencassie (Rinde des *Dicypellium caryophyllatum* NEES), in den Blättern der Zimtbäume und in ihren als Flores Cassiae ehedem gebräuchlichen Blütenknospen. Das Campheröl enthält ebenfalls geringe Mengen (vielleicht 1 pro Mille) Eugenol. Ferner die Rinde der *Canella alba* MURRAY, Familie der Canellaceae und die Blätter des japanischen Sternanis (Illicium religiosum SIEBOLD).

Eigenschaften. Das Nelkenöl besitzt in hohem Grade den Geruch und brennenden Geschmack der Nelken; es siedet bei ungefähr 253° und ist nur frisch rectificirt farblos, sonst bräunlich, von 1.062 sp. Gew. bei 15°, Lackmus nicht rötend. Es mischt sich mit Weingeist, gibt aber mit Schwefelkohlenstoff ein trübes Gemenge.

Beim Schütteln mit Wasser und Eisenoxyd oder vermittelst Wasserstoff reducirtem Eisen wird das Nelkenöl bald grün; nimmt man Weingeist statt des Wassers, so erhält man eine schön violette Lösung, welche durch Wasser entfärbt wird. Auch Eisenchlorid in stark verdünnter Lösung erzeugt eine stark blaue bis grüne Färbung in Nelkenöl, welches mit viel Weingeist versetzt ist.

Aus dem Kalkwasser werden durch Nelkenöl, welches man damit schüttelt, amorphe Klumpen von Eugenolcalcium gefällt; schüttelt man dieselben mit Weingeist, in welchem sie sich nicht auflösen, so nimmt dieser auf Zusatz von Eisenchlorid grüne Farbe an.

Befeuchtet man eine Porzellanschale mit möglichst wenig Nelkenöl und lässt Bromdampf dazu treten, so färbt sich das

Öl vorübergehend sehr schön violett oder blau; wie bei der oben erwähnten Reaction mit verdünntem Eisenchlorid ist die Färbung, je nach dem Alter des Öles, verschieden.

Wasser, welches mit Nelkenöl kräftig geschüttelt wird, zeigt keine Wirkung auf Lackmus, wird aber durch Kalkwasser oder andere alkalische Flüssigkeiten gelb. Lässt man jenes Wasser auf Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) fliessen, so bildet sich eine schön rote Zone und darüber eine weisse Trübung; tropft man Eisenchloridlösung (1.280 sp. Gew.) in das mit Nelkenöl geschüttelte Wasser, so färbt sich dieses im ersten Augenblicke bläulich grün, aber alsbald folgt eine weissliche bis graubräunliche Trübung. Bleizuckerlösung und mehr noch Bleiessig bewirken in dem mit Nelkenöl gesättigten Wasser einen reichlichen Niederschlag; die Mischung wird im letzteren Falle zugleich gelb.

Zusammensetzung. Den weitaus vorwiegenden Bestandteil des Nelkenöles bildet ein Phenol, das *Eugenol*, welches sich allerdings zu wenig beständigen Verbindungen mit den Alkalimetallen und mit Ammoniak vereinigt, wenn man das Nelkenöl mit den betreffenden, concentrirten Lösungen der Hydroxyde oder mit Ammoniak von höchstens 0.98 sp. Gew. schüttelt. Mit diesem, sowie mit Baryum, Natrium, Kalium liefert das Eugenol krystallinische Verbindungen. Wenn man daher das rohe Nelkenöl z. B. mit Baryumhydroxyd schüttelt, so krystallisirt sehr bald die Baryumverbindung heraus. Giesst man den unangegriffenen Teil des Öles ab, so geht bei dessen Destillation das „*leichte Nelkenöl*“ über.

Zerlegt man das Eugenolbaryum mit der eben erforderlichen Menge Salzsäure, so scheidet sich das Eugenol aus und lässt sich durch Destillation am besten im Kohlensäurestrome als farblose Flüssigkeit von 1.070 sp. Gew. bei 14° erhalten, welche bei —19° noch nicht erstarrt und bei 247°.5 siedet. An der Luft wird das Eugenol bald braun und verdickt sich.

Wenn man in 200 Teilen Eugenol nach und nach unter gelinder Erwärmung ungefähr 3 Teile Natrium auflöst und fortwährend trockenes Kohlendioxyd durchleitet, so erstarrt

die Mischung und enthält nun hauptsächlich eugetinsaures Natrium. Wird dieses in warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, so scheiden sich Eugenol und *Eugetinsäure* aus. Die letztere wird vermittelst Ammoniumcarbonat in wässerige Lösung gebracht und durch Salzsäure daraus gefällt. Die der Salicylsäure analoge Eugetinsäure,

$$C^6H^2(C^3H^5)OH.OCH^3.COOH,$$

bildet bei 124° schmelzende, selbst in heissem Wasser wenig lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen in CO^2 und Eugenol zerfallen; ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Bei vorsichtiger Mischung concentrirter Schwefelsäure mit Eugenol verdickt sich dieses, aber es gelingt nicht, eine Sulfonsäure oder Salze einer solchen darzustellen, obwohl die Mischung, mit Baryumcarbonat neutralisirt, ein Filtrat gibt, welches auf Zusatz von Eisenchlorid blau oder grün wird.

Lässt man zu 1 Teil Eugenol, verdünnt mit 1 Teil Äther, nach und nach 2 Teile Brom tropfen, so erhält man bald eine harte Masse, welche man mit kaltem Alcohole von dunkel gefärbten, schmierigen Substanzen befreit und wiederholt aus siedendem Alcohole umkrystallisirt. Die Krystalle entsprechen der Formel $C^6HBr^2.C^3H^5.Br^2(OCH^3)OH$; sie schmelzen bei 119°. In heissem Alcohole gelöst, geben sie an Zinkstaub Br^2 ab, so dass *Dibromeugenol*, $C^6HBr^2.C^3H^5(OCH^3)OH$, entsteht, welches in hexagonalen, bei 59° schmelzenden Krystallen anschiesst.

Die Zusammensetzung des Eugenols entspricht der Formel $C^6H^3(CH^2.\overset{1.}{C}H.CH^2)\overset{3.}{O}CH^3(\overset{4.}{O}H)$. Künstlich ist auf Umwegen ein *Isoeugenol*, $C^6H^3(CH.\overset{1.}{C}H.CH^3)\overset{3.}{O}CH^3(\overset{4.}{O}H)$, als eine bei ungefähr 260° siedende Flüssigkeit von 1.080 sp. Gew. bei 15° erhalten worden, welche sich, im Gegensatze zum Eugenol, an der Luft nicht färbt.

Erhitzt man Eugenolkalium mit Äthylbromid, so entsteht Äthyleugenol: $C^6H^3.C^3H^5(OK)OCH^3 + C^2H^5Br$

$$= KBr + C^6H^3.C^3H^5(OC^2H^5)OCH^3.$$

Äthyleugenol riecht angenehmer, als Eugenol, siedet bei

254° und zeigt bei 18°.5 sp. Gew. = 1.012; es kann auch in Krystallen erhalten werden, welche bei 125° schmelzen und vermutlich eine polymere Form der Verbindung darstellen.

Mit Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix}CH^3.CO\\CH^3.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, gekocht, liefert das Eugenol in der Kälte krystallisirendes, bei 270° siedendes Aceteugenol, das in schwach saurer Lösung durch Kaliumpermanganat grossenteils zu Acetvanillinsäure oxydirt wird, welche beim Kochen mit schwacher Kalilauge in *Vanillin* übergeht. Dieses wird ausgezogen, wenn man die Flüssigkeit ansäuert und mit Äther schüttelt. Das Nelkenöl wird gegenwärtig in der That zur Darstellung von Vanillin benutzt. Man erhält letzteres auch durch Oxydation des Coniferylalcoholes und aus Vanillin weiterhin die in Asa foetida in geringer Menge vorkommende Ferulasäure. Die beiden letzten Verbindungen stellen sich als Oxydationsproducte des Eugenols dar:

Eugenol	Coniferylalcohol	Ferulasäure
$C^{10}H^{12}O^2$	$C^{10}H^{12}O^3$	$C^{10}H^{10}O^4$
	oder	
$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\C^3H^5.\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\C^3H^4OH.\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OH\\C^2H^2COOH.\end{cases}$

Durch ein Gemisch von Kaliumchromat und Schwefelsäure wird das Eugenol sehr heftig angegriffen und zerstört:

$$C^{10}H^{12}O^2 + 20\,O = 4\,OH^2 + 8\,CO^2 + C^2H^4O^2.$$

Das oben erwähnte *„leichte Nelkenöl“*, $C^{15}H^{24}$, siedet bei 254°, zeigt keine der bereits angeführten Farbenreactionen und riecht nicht unangenehm, aber durchaus nicht nach Nelken. Es lenkt die Polarisationsebene schwach nach links ab, während das Eugenol optisch unwirksam ist.

Wenn Nelkenöl mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat geschüttelt wird, so sollen bisweilen geringe Mengen von salicylsaurem Ammonium in Lösung gehen, woraus die *Salicylsäure* durch Salzsäure gefällt und nach § 258 erkannt werden kann; vermutlich ist die erstere in Form eines Salicylsäure-Esters vorhanden.

Prüfung. Das hohe specifische Gewicht schützt das Nelkenöl gegen Fälschung mit anderen Ölen. Demselben beigemischtes Phenol wäre mit Wasser auszuziehen und an den oben (§ 252, S. 317) angegebenen Reactionen zu erkennen.

Geschichte. VALERIUS CORDUS hob um 1540 das Nelkenöl als eines der im Wasser untersinkenden destillirten Öle hervor; auch JOH. BAPT. PORTA stellte es gegen Ende des gleichen Jahrhunderts dar.

§ 286. Zimtöl. — Oleum Cinnamomi.

Darstellung. Zur Gewinnung des feinsten Zimtöles dienen die bei der Herstellung des Ceilon-Zimtes an Ort und Stelle abfallenden Rindenstücke, welche gegen 1 pC ätherisches Öl liefern.

Eigenschaften. Sp. Gew. = 1.050 bei 15°. Frisch rectificirt farblos, aber allmählich in braun nachdunkelnd, von süsslichem, brennend aromatischem Geschmacke und feinem Zimtgeruche. Siedepunct bei ungefähr 220°.

Eisenchloridlösung ruft in dem mit viel Weingeist verdünnten Öle eine sehr schwach grünliche Färbung hervor. Kalkwasser erzeugt in Zimtöl, welches damit geschüttelt wird, eine Trübung, die sich an die Glaswand leicht anlegt. Wenn man die Flüssigkeit aus dem Glase weggiesst, so löst sich der geringe Rückstand in Weingeist klar auf und diese Auflösung wird durch Eisenchlorid kaum verändert. Das nach dem Schütteln vom Zimtöle abfiltrirte Kalkwasser sieht ebenso gelb aus, wie das mit Nelkenöl (Seite 424) geschüttelte Kalkwasser. Eine auf Porzellan dünn ausgebreitete Schicht Zimtöl nimmt nur rötlich-braune Farbe an, wenn man Bromdampf darauf fallen lässt.

Das mit Zimtöl kräftig geschüttelte Wasser reagirt auf Lackmus entschieden sauer, obwohl die weingeistige Auflösung des Öles Methylorange nicht rötet, wie es z. B. schon die Essigsäure und noch mehr die anorganischen Säuren vermögen. Das „Zimtwasser" wird zwar durch Bleiessig (nicht durch

Bleizucker) gefällt, färbt sich dabei aber nicht gelb (wie das „Nelkenwasser", Seite 424). Mischt man dem Zimtwasser ein wenig Nelkenwasser bei, so wird die Flüssigkeit durch einen Tropfen Bleiessig gelb; man kann in dieser Weise Nelkenöl im Zimtöle erkennen.

Lässt man Zimtwasser auf Schwefelsäure fliessen, so bemerkt man an der Berührungsfläche dieselbe Farbe, wie in sehr vielen anderen, mehr oder weniger ähnlichen Fällen, z. B. beim Nelkenöle.

Das Zimtöl ist in Wasser nur wenig löslich; schüttelt man aber 500 Teilen frisch destillirtes Zimtwasser bei 0° mit 0.25 Teilen Jod, die mit Hülfe von 8 Teilen Jodkalium und wenig Wasser in Lösung gebracht werden, so scheiden sich metallglänzende, grüne Krystalle $KJ + 3J + 6(C^9H^8O)$ ab, welche, über Schwefelsäure getrocknet, im zugeschmolzenen Rohre haltbar sind und darin bei 30° ohne Zersetzung schmelzen, an der Luft aber rasch zerfliessen und Jod verlieren.

Zusammensetzung. Die geringe Ablenkung der Polarisationsebene, welche das Zimtöl zu bewirken vermag, kommt nur dem in unerheblicher Menge darin vorhandenen *Kohlenwasserstoffe* zu. Der Hauptbestandteil des Öles ist *Zimtaldehyd*, $C^6H^5.CH=CH.CHO$, aus welchem an der Luft *Zimtsäure*, $C^6H^5.CH=CH.COOH$, entsteht, die sich aus sehr altem Zimtöle krystallisirt abscheidet. Das Zimtaldehyd lässt sich gewinnen, indem man das rohe Öl mit einer gesättigten Auflösung von Kaliumbisulfit schüttelt, die sofort auskrystallisirende Verbindung $(C^9H^8O.SO^3HK)^2 + OH^2$ trocknet, mit kaltem Weingeiste von nicht gebundenem Öle (Kohlenwasserstoff) befreit und aus heissem Weingeiste umkrystallisirt. Je frischer das Zimtöl ist, desto leichter erhält man die Krystalle der Bisulfitverbindung. Dieselben werden unter Ausschluss der Luft mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Aldehyd im Kohlensäurestrome abdestillirt und durch Schütteln mit luftfreiem Wasser und Bleihyperoxyd von schwefeliger Säure befreit, hierauf entwässert und im Kohlensäurestrome rectificirt. Das Aldehyd sinkt in Wasser unter und wird an der Luft rasch braun.

Mit concentrirter Salpetersäure tritt das Aldehyd zu grossen, farblosen Krystallen, $C^9H^8O.NO^3H$, zusammen, welche man am besten erhält, wenn frisches Zimtöl mit 4 Teilen Schwefelkohlenstoff auf 40° erwärmt und mit 1 Teil Salpetersäure (1.38 sp. Gew.) von derselben Temperatur geschüttelt wird. Beim Erkalten des Schwefelkohlenstoffes schiessen grosse Krystalle der Salpetersäure-Verbindung an; sie ertragen aber das Umkrystallisiren nicht und zerfallen selbst bei sorgfältiger Aufbewahrung sehr bald, wobei auch Bittermandelöl (II., 346) und Benzoësäure entstehen:

$$2\,C^9H^8O + 11\,O = 4\,CO^2 + 2\,OH^2 + C^7H^6O + C^7H^6O^2$$

Zimtaldehyd. Benzaldehyd. Benzoësäure.

Die Umwandlung des Aldehydes in Zimtsäure wird durch sehr vorsichtige Erwärmung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure rascher erreicht.

Künstlich ist Zimtaldehyd zu erhalten, wenn man während 10 Tagen bei 30° unter häufigem Umschütteln zusammenstellt: 10 Teile Benzaldehyd (Seite 346), 15 Teile Acetaldehyd, $CH^3.CHO$, 900 Teile Wasser und 10 Teile Natronlauge von 1.180 sp. Gew. Das Zimtaldehyd wird mit Äther ausgezogen, der Rückstand nach der Destillation des Äthers unter vermindertem Drucke rectificirt und bei 130° das Aldehyd aufgefangen.

Prüfung. Das Aroma des Zimtöles verträgt kaum eine Fälschung; zur Beurteilung des Geruches und Geschmackes eignet sich das destillirte Zimtwasser. Das hohe specifische Gewicht und der gänzliche, oder doch fast vollständige Mangel an Drehvermögen bezeichnen das Zimtöl hinlänglich; dazu kommt seine Eigenschaft, in der Kälte zunächst ohne alle Gasentwickelung mit concentrirter Salpetersäure zusammenzutreten. Ganz frisches, schwach gelbliches Zimtöl färbt sich hierbei nicht, wohl aber jedes nicht völlig frische Öl. In weingeistiger Lösung darf das Zimtöl durch Eisenchlorid nicht mehr als schwach grünlich gefärbt werden.

Mit gesättigter Lösung von Kaliumbisulfit erstarrt das Öl zu farblosen Krystallblättchen der schon erwähnten Verbindung.

§ 287. Cassiaöl.

Gewinnung. Durch Destillation der Rinde des chinesischen Zimtes, der sogenannten Zimtcassia, von *Cinnamomum Cassia* BLUME. Aus Südchina, besonders aus Canton, gelangen jährlich ungefähr 30 000 kg dieses Öles zur Ausfuhr; die Hälfte davon geht nach London, die andere nach Hamburg.

Eigenschaften. Das chinesische Zimtöl stimmt in chemischer und physicalischer Hinsicht im wesentlichen mit dem Öle des Ceilonzimtes überein, besitzt jedoch bisweilen ein höheres specifisches Gewicht, bis 1.088 bei 15° und schwaches Drehungsvermögen nach rechts. Der Geruch des chinesischen Zimtöles ist viel weniger fein, als der des ceilonischen.

Mit Weingeist verdünnt, färbt sich das Cassiaöl im *Gegensatze zu dem ceilonischen* ohne Trübung bräunlich rot, wenn man Eisenchloridlösung dazu tropft; dieses geht soweit, dass auch das mit dem Cassiaöle gesättigte Wasser mit Eisenchlorid eben noch eine sehr schwache Rötung annimmt. Das in gleicher Weise mit ceilonischem Zimtöle geschüttelte Wasser dagegen wird durch Eisenchlorid getrübt, aber ohne alle Färbung.

Ein bisweilen in dem Zimtöle auskrystallisirender, mit dem feinsten Zimtgeruche ausgestatteter, nicht sauer reagirender Bestandteil ist noch nicht genauer gekannt.

Geschichte. Wie bei Nelkenöl erwähnt, beobachtete schon VALERIUS CORDUS, dass auch das Zimtöl in Wasser sinke, es wurde in der Mitte des XVI. Jahrhunderts in deutschen Apotheken gehalten. TROMMSDORFF nahm 1780 die Bildung von Zimtsäure in Zimtwasser wahr, welche später auch von anderen im Zimtöle selbst auskrystallisirt gefunden wurde. DUMAS & PÉLIGOT bewiesen 1834 die Eigenartigkeit der Zimtsäure.

§ 288. Thymianöl. — Oleum Thymi.

Das Thymiankraut, *Thymus vulgaris* L., gibt bei der Destillation gegen 1 pC ätherischen Öles von braunroter Farbe, welches bei der Rectification farblos erhalten wird, so dass z. B. aus Grasse und Nîmes rotes und weisses Thymianöl in den Handel gelangt.

Im wesentlichen ist das Thymianöl ein Gemenge eines schwach links drehenden Kohlenwasserstoffes $C^{10}H^{16}$, *Thymēn*, der bei 165° siedet, mit *Cymēn* (§ 271) und *Thymol* (§ 257, S. 333). Letzteres beträgt bisweilen die Hälfte des rohen Öles, meist aber weit weniger, und fehlt häufig in dem käuflichen Thymianöl. Verdünnt man dieses mit der Hälfte seines Volums Weingeist, so nimmt die klare Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung bräunliche bis grünliche Farbe an, was vermutlich darauf beruht, dass das Thymianöl *Carvacrol* (§ 289, S. 435) enthält.

Wie in § 261, S. 359 und § 271, S. 399 erwähnt, verbinden sich die Terpēne mit Picrinsäure. Das Picrat des Thymēns gibt, mit Natronlauge gekocht, ein Sublimat von linksdrehendem Borneol, welches mit Salpetersäure linksdrehenden Campher liefert. Erhitzt man das Linksborneol aus Thymēn im geschlossenen Rohre mit Chlorwasserstoff, so entsteht Borneolchlorid: $2\,C^{10}H^{18}O + 2\,HCl = 2\,OH^2 + 2\,C^{10}H^{17}Cl$. Letzteres zerfällt mit siedendem Wasser in festes Camphēn $C^{10}H^{16}$ und HCl.

§ 289. Kümmelöl. — Oleum Carvi.

Der Kümmel liefert 3 bis 7 pC dieses Öles, und zwar pflegen die im Norden gewachsenen Früchte reichhaltiger zu sein, als diejenigen des Südens. In Leipzig und seiner Umgebung werden jährlich über 80 000 kg Kümmelöl destillirt.

Das Kümmelöl enthält durchschnittlich 55 pC Carvēn, $C^{10}H^{16}$, und bis 45 pC Carvol, $C^{10}H^{14}O$, welchem letzteren

der Kümmelgeruch zukommt. Diesen besitzen auch bei der Reife die Kelche der nordamericanischen Labiate *Collinsonia canadensis* L.

Das *Carvēn* geht bei 176°.5 über und ist nach wiederholter Rectification, zuletzt über Natrium, von einem mehr an Citronen, als an Kümmel erinnernden Geruche; sp. Gew. bei 15° = 0.849, bei 24° = 0.8395. Es lenkt in einer Säule von nur 25 mm Länge die Polarisationsebene um 26°.8 nach rechts ab, ist also eine der am stärksten drehenden Flüssigkeiten. Wiederholt mit der Hälfte seines Volums Schwefelsäure von 1.56 sp. Gew. geschütteltes Carvēn dreht weit weniger und riecht feiner, als vorher; setzt man die Behandlung mit Schwefelsäure sehr lange fort, so büsst das Öl die Rotation ein, wird dickflüssig und riecht nur noch schwach. Nach Jahr und Tag erstarrt ein Teil des so behandelten Carvēns zu einer körnigen Krystallmasse.

Breitet man 8 Teile Carvēn mit 2 Teilen Weingeist (0.880 sp. Gew.) und 1 Teil Salpetersäure (1.2) in bedeckten Schalen aus, so bilden sich Krystalle von Terpinhydrat (§ 271, S. 396).

Mit Brom gibt das Carvēn bei 105° schmelzende Krystalle $C^{10}H^{16}Br^4$, mit Chlorwasserstoff die Verbindung $C^{10}H^{16} + 2\,HCl$ (Schmelzpunct 50°), ferner liefert es ein Nitrosylchloridderivat, $C^{10}H^{16}NOCl$. Eine isomere Verbindung entsteht, wenn man eine ätherische Lösung von Carvoxim (unten, Seite 434) mit Chlorwasserstoff sättigt. Aber die Nitrosylchloridverbindung des Carvēns ist in kalter Natronlauge nicht löslich, das Hydrochlorcarvoxim wird jedoch von letzterer aufgenommen.

Das Carvēn stimmt in chemischer Hinsicht überein mit dem Limonēn (oder Hesperidēn), welches § 274, S. 404 erwähnt wurde.

Frisch dargestelltes, mit Weingeist verdünntes Carvēn wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nicht gefärbt. Bewahrt man Carvēn in einem hohen, nur zum kleinsten Teile gefüllten, mit einer Glastafel lose bedeckten Glase unter Lichtabschluss im Keller auf, so nimmt es langsam eine kaum

merkliche, gelbliche Färbung an. Nach einem Jahre beträgt die Gewichtszunahme 6 pC, das Carvēn riecht nunmehr wie Terpenthinöl, rötet Lackmus und wird durch weingeistiges Eisenchlorid braunrot gefärbt.

Nachdem das Carvēn aus dem rohen Öle abdestillirt ist, geht bei 224° das rein nach Kümmel riechende *Carvol* über und wird durch wiederholte Rectification vollends von Carvēn befreit. Unter den oben erwähnten Umständen dreht das Carvol nur um 15°.6 nach rechts; sein sp. Gew. beträgt 0.9688 bei 15° und 0.9600 bei 18°.75.

Frisch destillirtes Carvol ist farblos, von feinerem Geruche als das rohe Kümmelöl, ohne Reaction auf Lackmus und ohne Färbung mit weingeistigem Eisenchlorid mischbar. In gleicher Weise während eines Jahres aufbewahrt, wie oben bei dem Carvēn angegeben, zeigt das Carvol alsdann bräunlich gelbe Farbe, riecht weniger fein, rötet Lackmus und nimmt violettrote Farbe an, wenn man weingeistiges Eisenchlorid zutröpfelt. Das Carvol hatte bei so langer Aufbewahrung nur um 2.75 pC an Gewicht zugenommen. Nach siebenjähriger Aufbewahrung ist es braunrot und merklich verdickt. Diese, besonders bei dem Carvol auffallenden Veränderungen werden durch ungehinderten Zutritt von Luft und Licht sehr begünstigt.

Ein Gemisch von 20 Teilen Carvol, 5 Teilen Weingeist (0.88 sp. Gew.) und 1 Teil Ammoniak (0.960), welches man mit Schwefelwasserstoff sättigt, erstarrt grösstenteils zu Krystallnadeln von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{14}O)^2SH^2$, welche nach dem Abwaschen und Umkrystallisiren aus Chloroform oder Methylalcohol als monosymmetrische, bis 3 cm lange Prismen erhalten werden können, die bei 190° schmelzen. Sie sind in Äther, Alcohol und Schwefelkohlenstoff wenig löslich; wiederholt aus einer Mischung von Chloroform (3 Teile) und Alcohol (1 Teil) umkrystallisirt, sind dieselben zuletzt geruchlos. Schon das rohe Kümmelöl pflegt übrigens bei der erwähnten Behandlung Krystalle des Schwefelwasserstoff-Carvols zu liefern.

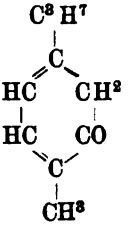
Dieselben werden von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst und selbst beim Erwärmen nur langsam angegriffen. Die weingeistige Lösung wird weder durch weingeistige Bleizuckerlösung, noch durch Sublimatlösung gefällt. Von alcoholischer Natronlauge werden die Krystalle des Schwefelwasserstoff-Carvols zerlegt, indem Schwefelnatrium und Carvol entstehen; letzteres lässt sich durch Wasser abscheiden. Von anderen ätherischen Ölen sind, mit Ausnahme des Krauseminzöles und Dillöles, Schwefelwasserstoffverbindungen nicht darstellbar; auch das mit Carvol isomere Thymol gibt keine solche.

Wird Schwefelwasserstoff-Carvol mit Weingeist zerrieben und längere Zeit einem Strome von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, so verwandelt es sich, besonders bei Gegenwart von Ammoniak in eine ölige Masse, welche sich nach dem Abdampfen in siedendem Weingeiste und in Wasser unlöslich zeigt; sie ist in der Kälte glasartig, schwach gelblich, schmelzt bei 78° und besitzt anfangs einen angenehm gewürzhaften, nicht an Kümmel erinnernden Geruch, obwohl sie, nach der ihr zukommenden Formel: $(C^{10}H^{14}S)^2SH^2$, nicht weniger als 26 pC Schwefel enthält. Dieses Schwefelkohlenstoff-Schwefelcarvol ist nach vollständigem Auskochen mit Weingeist geruchlos und löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, nicht in Eisessig; aus der Chloroformlösung wird es durch Weingeist gefällt und von Salpetersäure sehr heftig angegriffen.

Das Carvol gibt mit Hydroxylamin, NOH^3, die krystallisirte Verbindung Carvoxim, $C^{10}H^{14}NOH$, welche identisch ist mit dem Nitroso-Carvēn, das man erhält, wie oben, Seite 391, erwähnt ist. Das Nitrosoterpēn, $C^{10}H^{14}NOH$ oder $C^{10}H^{15}NO$, lässt sich also aus den beiden Bestandteilen des Kümmelöles erhalten, so dass wohl das Carvol und das Carvēn (wie alle Kohlenwasserstoffe der Limonēn-Gruppe § 269, S. 390) in ähnlicher Weise aufgebaut sein müssen.

Mit Phenylhydrazin, $C^6H^5.NH.NH^2$, erhält man aus dem Carvol die Krystalle $C^{10}H^{14}N.NH.C^6H^5$.

Mit Wahrscheinlichkeit lässt sich für das Carvol die folgende Formel annehmen:



Wird dasselbe mit Wasserdampf über erhitzten Zinkstaub getrieben, das Destillat entwässert und über Natrium rectificirt, so zeigt es sich in $C^{10}H^{16}$ und $C^{10}H^{14}$, Cymēn, verwandelt.

Das Öl der Dillfrüchte, von *Anethum graveolens* L., enthält ungefähr 30 pC Carvol, welches mit demjenigen des Carum Carvi übereinstimmt, ebenso wie auch der Kohlenwasserstoff des Dills mit dem Carvēn. Dagegen unterscheidet sich das Carvol der Krauseminze (§ 290, S. 438) in optischer Hinsicht von dem Kümmel-Carvol.

Vom Kümmelöle ganz verschieden ist das Öl des römischen Kümmels, *Cuminum Cyminum* L., aus welchem zuerst das *Cymēn*, $C^{10}H^{14}$ (§ 386, S. 400) und das Cumin-Aldehyd (*Cuminol*), $C^6H^4.C^3H^7.CHO$, abgeschieden wurden. Wird letzteres mit weingeistigem Kali eine Stunde lang gekocht, so geht es zum Teil in *Cuminalcohol*, $C^6H^4.C^3H^7.CH^2OH$, über, welcher mit Carvol isomer ist.

Bei wiederholter Destillation über glasiger Phosphorsäure oder gepulvertem Ätznatron erleidet das Carvol ohne Änderung der Zusammensetzung eine Umlagerung; es wird zu *Carvacrol*. Man beginnt am besten die Destillation, indem man dem Carvol nur ungefähr 6 pC Metaphosphorsäure (§ 46) zusetzt, das zunächst übergehende Öl öfter wieder zurückgiesst und gleichzeitig mehr Phosphorsäure zugibt. Schliesslich löst man das Product in Natronlauge von ungefähr 1.2 sp. Gew., entzieht der Lösung durch Schütteln mit Äther die geringen Reste von unverändertem Carvol, übersättigt mit Schwefelsäure und entwässert das Carvacrol mit Chlorcalcium. Ersteres ist eine

stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei -20^0 krystallisirt, bei 20^0 ein sp. Gew. von 0.9757 zeigt und bei 231^0 siedet.

Mit Carvacrol getränkte Korkstöpsel knirschen beim Drehen in dem Halse der Flasche nicht, wie es bei Carvol der Fall ist. Das Carvacrol riecht und schmeckt sehr scharf, doch nicht anhaltend, kreosotartig. Im Gegensatze zu Carvol ist es ausser stande, sich mit Schwefelwasserstoff zu verbinden und die Polarisationsebene abzulenken. Ferner wird das Carvacrol in weingeistiger Lösung in der Kälte durch Eisenchlorid dauernd grün gefärbt. Es verhält sich demnach in jeder Beziehung wie ein Phenol; es ist zu betrachten als Orthomethylmetapropylphenol: $C^6H^3OH(\overset{2.}{C}H^3)\overset{3.}{C^3}H^7$.

Das Carvacrol ist ein Hauptbestandteil der Öle des cretischen oder spanischen Dostens, *Origanum hirtum* Link, der *Satureia hortensis* L. und S. *montana* L.; es kann auch aus Campher dargestellt werden (§ 296, S. 452).

Carvacrol entsteht auch beim Schmelzen von cymēnsulfonsaurem Kalium mit Ätzkali, durch Einwirkung von Jod auf Campher oder auf das Öl der *Thuja occidentalis*; vermutlich lässt es sich aus noch anderen Ölen ebenso gewinnen.

Aus der Behandlung von Carvacrol mit Natrium und Kohlensäure geht die mit der Thymotinsäure (Seite 336) isomere *Carvacrotinsäure* hervor, welche bei 134^0 schmelzt und sich zu Eisenchlorid gleich verhält, wie die Thymotinsäure.

Das Carvacrol liefert Sulfonsäuren, welche mit Kaliumbichromat oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Thymochinon, identisch mit dem aus Thymol (§ 335) dargestellten, geben.

Aus Carvacrol lässt sich vermittelst Phosphorsäure-Anhydrid Propylēngas, C^3H^6, gewinnen, mit P^2S^3 sowohl, als mit P^2S^5 Thiocymēn und Cymēn. Das Carvol gibt mit P^2S^3 hauptsächlich Cymēn, mit P^2S^5 mehr nur Thiocymēn, $C^{10}H^{13}SH$.

Prüfung. Neben dem Geruche sind namentlich das specifische Gewicht, der Siedepunct und das Verhalten zu Schwefelwasserstoff (Seite 434) zu berücksichtigen.

Geschichte. Kümmelöl wurde um die Mitte des XVII. Jahrhunderts in den deutschen Apotheken gehalten.

§ 290. Krauseminzöl. — Oleum Menthae crispae.

Die verschiedenen, durch die Cultur krausblätterig gewordenen Formen der Minzen enthalten, wie es scheint, immer das gleiche Öl, welches sich durch eigentümlichen, krautigen Geruch und Geschmack und chemisches Verhalten sehr vom Pfefferminzöle unterscheidet. Die Krauseminzen geben getrocknet ungefähr 1 pC Öl, welches aber nirgends in grösserem Masstabe dargestellt wird.

Die in America und England neben der Pfefferminze (siehe § 291, S. 439) unter dem Namen Spearmint angebaute *Mentha viridis* L., wahrscheinlich eine Abart von Mentha silvestris L., liefert ein mit dem deutschen Krauseminzöle übereinstimmendes Öl.

Die Farbe des Krauseminzöles pflegt mehr grünlich oder bräunlich zu sein, als die des Pfefferminzöles. Ein gutes Spearmint-Öl aus Nottawa (Seite 439), von 0.9888 sp. Gew. bei 15°, nahm, mit Salpetersäure in der Seite 440 erwähnten Weise geschüttelt, allmählich violette bis rötliche Farbe an. 1 ccm des Öles löst 0.5 ccm Schwefelkohlenstoff klar auf, gibt aber mit 0.5 ccm mehr ein trübes Gemisch, welches, mit 1 Tropfen Schwefelsäure geschüttelt, gelbbraune, nach und nach mehr in rot übergehende Farbe annimmt. Durch Salpetersäure (1.2 sp. Gew.) wird unter den gleichen Umständen eine grüne Farbe entwickelt, welche langsam in blau und violett übergeht; auch zu Eisessig verhält sich das Krauseminzöl gleich wie dasjenige der Mentha piperita. Während aber letzteres durch Bromdampf sehr stark gefärbt wird, erleidet das Krauseminzöl durch Brom nur geringe Farbenveränderung.

überall eingebürgerte) Composite *Erigeron canadensis* L., deren grösstenteils aus Terpēn bestehendes Öl einen unangenehmen Geruch besitzt. Das gleiche gilt von *Erechthites hieracifolia* RAFINESQUE, ebenfalls einer Composite, deren Öl in hohem Grade geeignet ist, dem Pfefferminzöle einen widerwärtigen Beigeschmack zu geben.

Das Pfefferminzöl besteht aus wechselnden Mengen von Kohlenwasserstoffen und darin aufgelöstem *Menthol*. Da das sp. Gew. der ersteren ungefähr 0.856 beträgt und dasjenige des verflüssigten Menthols erheblich höher liegt, so schwankt das sp. Gew. feiner Pfefferminzöle von 0.908 bis 0.918 oder, bei altem Öle, sogar bis 0.925. Zeigt ein Öl weniger als 0.902, so kann diese niedrige Zahl von dem Öle der Erechthites (0.840) oder des Erigeron (0.850) herrühren.

Die Kohlenwasserstoffe des Pfefferminzöles sind vorwiegend Terpēne, zum kleineren Teile entsprechen sie der Formel $C^{15}H^{24}$. Der Geruch der ersteren erinnert sehr an denjenigen des Carvens (§ 289, S. 432), die höher siedenden Anteile $C^{15}H^{24}$ riechen unangenehm.

Der flüssige Anteil des Pfefferminzöles, daher schon das rohe oder rectificirte Öl wird durch sehr geringe Mengen von Salpetersäure, z. B. beim Schütteln eines Tropfens Säure von 1.2 sp. Gew. mit 70 Tropfen des Öles, in der Kälte bräunlich, dann allmählich grün und zuletzt prachtvoll grünblau, blau oder violett, mit kupferrotem Schimmer im auffallenden Lichte, besonders im Sonnenscheine.

Man kann auch das Öl langsam auf die Säure fliessen lassen, um die Färbung an der Berührungsfläche hervorzurufen. Am schönsten entwickelt sich jedoch die Reaction in der Auflösung von 1 ccm Eisessig in 2 ccm Pfefferminzöl, welche man mit 1 Tropfen Salpetersäure mischt. Lässt man die letztere weg, so stellt sich übrigens die Färbung oft gleich schön, aber immer erst nach mehreren Stunden ein.

Abänderungen bei der Ausführung dieser Reactionen haben oft Einfluss auf die Art der Färbungen; in der Wärme treten diese rascher, aber weniger rein auf.

In der Kälte gefärbtes Öl verliert die Farbe oft erst nach Wochen und behält sie besonders nach der Verdünnung mit Alcohol, Chloroform oder Äther sehr lange. Das angemessen verdünnte, durch Säure gefärbte Öl zeigt, mittelst des Spectroscopes geprüft, breite Absorptionsbänder im roten und gelbroten Teile des Spectrums. Auch das Öl der *Mentha aquatica* färbt sich mit Salpetersäure langsam, aber sehr stark grün, doch gänzlich verschieden vom Pfefferminzöl.

Viele andere Flüssigkeiten, ausser Salpetersäure, bewirken ähnliche oder mehr rote Färbungen des Pfefferminzöles, z. B. Schwefelsäure und andere Säuren, Brom, Chloral, Chloralhydrat, gesättigte Lösung von Natriumbisulfit, aber kein anderes Öl zeigt gleiches Verhalten. Bei verschiedenen Pfefferminzölsorten gehen diese Färbungen und Fluorescenzerscheinungen ziemlich weit auseinander, so dass es wohl möglich ist, durch dieselben eine Sorte von der anderen zu unterscheiden, nicht aber die Reinheit des Öles festzustellen, denn das Auftreten der Fluorescenz wird z. B. selbst durch starken Zusatz von Terpenthinöl nicht verhindert.

Sorgfältig aufbewahrtes Pfefferminzöl behält mehr als 10 Jahre die Fähigkeit, sich in angegebener Weise zu färben, aber ein öfter der Luft ausgesetztes Öl verliert jene Eigenschaft nach und nach. Man kann daher allerdings wohl sagen, dass gutes Pfefferminzöl die Seite 440 erwähnte Reaction mit Essigsäure und Salpetersäure zu geben pflegt.

Dem Menthol kommt dieses Vermögen nicht zu, auch nicht den Kohlenwasserstoffen, welche man sorgfältig aus dem Öle abscheidet. Auch das Menthēn färbt sich, mit Salpetersäure geschüttelt, nicht. Wenn man aber das letztere oder die bei 250° erst siedenden Anteile der Kohlenwasserstoffe auf Salpetersäure schichtet, so tritt nach und nach auch grüne bis blaue Farbe auf. Es scheint sich hierbei also wohl um eine Oxydation zu handeln, welcher vielleicht ein sehr untergeordneter Bestandteil des Öles unterliegt; es ist möglich, dass das rohe Öl Menthēn enthält.

Wenn das Pfefferminzöl rectificirt wird, so bleibt eine

kleine Menge einer zähen, braunen, *harzartigen Masse* zurück, durch deren Beseitigung die Feinheit des Öles erhöht wird. Das Harz besitzt einen schwachen, nicht angenehmen Geruch und schmeckt kratzend bitterlich, kaum aromatisch.

Schüttelt man Pfefferminzöl mit einer gesättigten Auflösung von Natriumbisulfit, so erhält man Flocken einer Verbindung dieses Salzes mit einer ohne Zweifel zur Classe der *Aldehyde* oder *Ketone* gehörigen, in kleiner Menge in dem Öle vorhandenen Substanz.

§ 292. Menthol.

Vorkommen. Darstellung. Der eigenartige Geruch und kühlende Geschmack des Pfefferminzöles sind durch das Menthol bedingt, welches bisweilen, besonders in dem ostasiatischen Öle, mehr als die Hälfte des Gewichtes beträgt. Seit 1861 kommt aus China, wenig später auch aus Japan, in der Kälte krystallisirendes Pfefferminzöl oder daraus freiwillig abgeschiedenes Menthol nach Europa. Die Krystallisation des Menthols erfolgt rascher und vollständiger, wenn man zuerst die Terpene abdestillirt.

Das Öl der Bukublätter (von *Barosma betulina* BARTLING) besitzt nahezu den Geruch der Pfefferminze, enthält aber kein Menthol. Mit diesem stimmt in der procentischen Zusammensetzung, nicht aber in seinen Eigenschaften der krystallisirbare Anteil der *Lippia mexicana* überein.

Zusammensetzung.			
	10 C	120	76.9
	20 H	20	12.8
	O	16	10.3
	$C^{10}H^{19}(OH)$	156	100.0

Eigenschaften. Das Menthol bildet mehrere Centimeter lange, spiessige Krystalle, deren Ausbildung nicht vollständig genug zu erreichen ist, um eine krystallographische Bestimmung möglich zu machen. Dieselben schmelzen bei 43°, sieden bei 212° und lösen sich sehr reichlich auf in Äther, Alcohol,

Weingeist von 0.894 sp. Gew., Aceton, ätherischen Ölen, in Chloroform, flüssigem Paraffin, Eisessig, Schwefelkohlenstoff. Auch bei langsamer Sublimation, welche schon bei 15—25° vor sich geht, entstehen keine gut ausgebildeten Krystalle des Menthols. In weingeistiger Lösung lenkt es die Polarisationsebene nach links ab.

Durch Phosphorpentoxyd oder Zinkchlorid wird es unter Wasserbildung in *Menthēn*, $C^{10}H^{18}$, verwandelt, dessen schwacher Geruch nicht mehr an Pfefferminze erinnert. Das Menthēn siedet bei 167° und lässt sich mit Brom zu $C^{10}H^{18}Br^2$ und $C^{10}H^{18}Br^4$ verbinden; beim Erhitzen zerfällt das erstere Bromid in $C^{10}H^{16}$ und 2 H Br, das zweite in Cymēn $C^{10}H^{14}$ und 4 H Br.

Das Menthol selbst gibt mit PCl^5 Menthylchlorid, $C^{10}H^{19}Cl$, und verhält sich zu Essigsäure, Buttersäure u. s. w., wie ein secundärer Alcohol; die erstere gibt den Ester $C^2H^3(C^{10}H^{19})O^2$. Auch Siliciumchlorid wirkt bei starker Abkühlung ebenso auf Menthol und bildet den aus Benzol schön krystallisirenden, bei 82° schmelzenden Ester, $SiO^4(C^{10}H^{19})^4$. — Seiner Alcoholnatur gemäs, liefert das Menthol keine dem Camphoroxim (§ 297, S. 455) entsprechende Verbindung.

Durch Kaliumchromat und Schwefelsäure wird das Menthol zu Menthon, $C^{10}H^{18}O$, oxydirt, welches eine schwach nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit von 0.901 sp. Gew. bei 15° darstellt. Im japanischen Pfefferminzöle soll ein gleich zusammengesetzter Anteil vorkommen.

Mit Schwefelsäure (1.845 sp. Gew.) erhitzt sich das Menthol; die braune, bei guter Abkühlung erhaltene Auflösung gibt SO^2 aus und wird von einer farblosen Schicht überlagert, welche Menthēn enthält. In der unteren, sauren Flüssigkeit findet sich keine Sulfonsäure.

Von Wasser und wässerigen Lösungen wird das Menthol nicht aufgenommen; doch teilt es damit geschütteltem Wasser Geruch und Geschmack mit. Ätzlauge ist ohne Wirkung auf das Menthol.

Schüttelt man in einem wohlgetrockneten Glase Menthol mit Thymol im Verhältnisse der Moleculargewichte (156 : 150), so tritt bald eine vollständige Verflüssigung des Menthols ein, während die Thymolkrystalle etwas längere Zeit dazu bedürfen. Doch erfolgt völlige Verflüssigung, wenn man die Menge des Menthols auf 2 Mol. erhöht. Um diese rasch herbeizuführen, ist unmittelbare Berührung der beiden Körper erforderlich; bringt man abwechselnd mit Menthol und mit Thymol beschickte Glasschalen, in Entfernungen von 12 mm übereinander unter eine Glasglocke, so beginnen die scharfen Kanten der Thymolkrystalle bei 15° erst nach 14 Tagen sich abzurunden und alsbald zeigt sich auch die Verflüssigung beider Substanzen. Wenn 10 Teile Thymol mit 90 Teilen Menthol zusammengeschüttelt werden, so tritt bei 15° sehr bald merkliche Durchfeuchtung ein, bei 5 Teilen Thymol auf 95 Teile Menthol erfolgt diese nur noch in geringem Masse, sehr gut aber bei der leichtesten Erwärmung. Die Mentholstifte können also wohl nur einen Zusatz von weniger als 5 pC Thymol ertragen. Die § 257, S. 334 angegebenen Reactionen des letzteren werden durch das Menthol nicht verhindert; das Thymol ist mit Hülfe derselben immer nachzuweisen.

Die gleiche Verflüssigung bietet auch das Chloralhydrat dar, nicht nur in Beziehung zu den beiden eben genannten Substanzen, sondern auch zu Phenol und zu Campher. — In ähnlicher Art zeigen auch manche Metalle und einige Fettsäuren, wie noch andere Substanzen eine Herabsetzung des Schmelzpunctes, wenn man sie zusammen erwärmt.

Geschichte. In Japan ist das Menthol, *Hakka* oder *Hakuka*, ein seit alter Zeit gebräuchliches Hausmittel, besonders auch zum Bestreichen der Augenlider, um sie zu erfrischen. Auch den Chinesen scheint das Menthol längst bekannt gewesen zu sein. Die Einfuhr des ostasiatischen Menthols in London begann 1874; 1880 brachte Thomas Christy in London *Mentholstifte* auf den Markt, wodurch ein bedeutender Verbrauch von Menthol entstanden ist.

Die Pfefferminze wurde 1696 in England aufgefunden und

in Deutschland nicht vor 1780 bekannt, so dass hier erst seit dieser Zeit von dem Öle die Rede sein kann.

1771 beobachtete GAUBIUS in Leiden das Menthol: „Camphora Europae Menthae Piperitidis". DUMAS analysirte 1832 die Krystalle, welche er bei 0° aus americanischem Pfefferminzöle erhalten hatte. 1839 stellte WALTER daraus das Menthēn, OPPENHEIM 1861 einige Ester des „Menthacamphers" dar, für welchen letzterer die Bezeichnung Menthol einführte.

Dieses wird seit 1882 von SCHIMMEL & Co. in Leipzig fabrikmässig aus dem englischen Pfefferminzöle, seit 1884 von ALBERT M. TODD in Nottawa (siehe oben, Seite 439) aus americanischem Öle in grösstem Masstabe dargestellt. Aus Japan bringt neuerdings die Firma COCKING & Co. in Yokohama viel Menthol auf den Markt.

§ 293. Lavendelöl. — Oleum Lavandulae.

Zur Destillation des feinsten Lavendelöles dienen die Blüten der *Lavandula vera* DC (L. officinalis CHAIX). Die blühenden Spitzen liefern ein weniger angenehm riechendes und die ganze Pflanze ein sehr geringes Öl; auch zeigen die zuerst übergehenden Anteile zuweilen den vorzüglichsten Wohlgeruch. Lavendelöl wird bei Avignon und Montpellier, auch in Piemont in einiger Menge von wild wachsenden Pflanzen destillirt; in England gewinnt man von cultivirtem Lavendel ein weitaus feineres Öl. Die Blüten geben 1.5 pC desselben.

Das Öl ist farblos oder schwach gelblich, klar mit Weingeist, trübe mit Schwefelkohlenstoff mischbar, links drehend, von saurer Reaction. — Sp. Gew. bei 15° ungefähr 0.896.

Bei der Rectification beginnt das Sieden bei 185°, der grösste Teil des Öles geht zwischen 195° und 215° über; als Rückstand bleibt eine braune, harzige Masse. Aus dem ersten Anteile erhält man durch weitere Rectification Terpēn, $C^{10}H^{16}$, welches mit wasserfreiem Chlorwasserstoff Krystalle $C^{10}H^{16}HCl$ gibt. Aber mehr als die Hälfte des Lavendelöles

besteht aus der Flüssigkeit $C^{10}H^{18}O$, welche allerdings zum Teil in Form von Estern vorhanden ist. Eine geringere Menge des Öles wird durch die Verbindung $C^{10}H^{16}O$ und ihre Ester gebildet. Aus den Estern beider Alcohole, $C^{16}H^{18}O$ und $C^{10}H^{16}O$, lassen sich durch Zerlegung mit weingeistigem Natron hauptsächlich Ameisensäure und Essigsäure gewinnen.

Das *Spiköl*, von *Lavandula Spica* DC., scheint dieselben Bestandteile wie das Lavendelöl zu enthalten, doch ist das Terpen reichlicher vorhanden.

Geschichte. Der Neapolitaner PORTA pries 1608 das Lavendelöl, schätzte jedoch das Spiköl noch höher. 1609 stand ersteres in der Apothekentaxe von Worms (entworfen 1582).

§ 294. Calmusöl. — Oleum Calami.

Aus den getrockneten Wurzelstöcken des Calmus gewinnt man bis $2^{3}/_{5}$ pC meist ziemlich dunkelbräunliches Öl, welches die Polarisationsebene stark rechts dreht und sich klar mit Weingeist, nicht aber mit Schwefelkohlenstoff mischt. Durch weingeistiges Eisenchlorid wird es dunkler gefärbt.

Bei der Rectification erhält man zwischen 158° und 170° einen Kohlenwasserstoff, welcher, über Natrium rectificirt, die Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$ zeigt und sich mit Chlorwasserstoff zu Krystallen vereinigt, die bei 63° schmelzen. Auch die höher, bis etwa 250° siedenden Anteile des Calmusöles sind von gleicher procentischer Zusammensetzung, fast geruchlos, unfähig, sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden, schwer löslich in Weingeist. Von 250° ab geht blau gefärbtes Öl über, welches durch Rectification über Natrium entfärbt wird.

Geschichte. Oleum Calami aromatici kommt 1609 unter den destillirten Ölen in der oben genannten Apothekentaxe von Worms vor.

§ 295. Macisöl. — Oleum Macidis.

Die Macis gibt 11—17 pC farbloses, schwach rechts drehendes Öl, das sich mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff nicht klar mischt. Es besteht zum grossen Teile aus *Macen*, $C^{10}H^{16}$, welches bei 160° siedet, sich mit Chlorwasserstoff zu Krystallen $C^{10}H^{16}HCl$ vereinigt, dagegen die dem Terpin entsprechende Verbindung nicht liefert.

Mit Brom verbindet sich das Macēn nicht zu einem festen Bromid; erhitzt man aber dasselbe auf 270°, so zeigt es sich zum Teil in eine erst bei 180° siedende Flüssigkeit verwandelt, welche das bei 125° schmelzende Bromid $C^{10}H^{16}Br^4$ liefert, das auch aus Cajuputöl (§ 282, S. 417) und Wurmsamenöl erhalten wird.

Der in geringer Menge in dem Öle vorhandene sauerstoffhaltige Anteil ist nicht untersucht.

Das ätherische Öl der Muscatnuss dreht nach rechts und enthält einen Kohlenwasserstoff, $C^{10}H^{16}$ (*Myristicēn*), welcher mit Chlorwasserstoff keine Krystalle bildet; der andere Bestandteil, *Myristicol*, $C^{10}H^{14}O$, liefert trotz gleicher Zusammensetzung wie das Carvol keine Schwefelwasserstoffverbindung.

Geschichte. Die ätherischen Öle der Macis, sowie der Muscatnuss wurden 1609 neben dem gepressten Öle der Mutcatnuss in der (1582 entworfenen) Taxe von Worms aufgeführt.

§ 296. Campher. — Camphora.

Vorkommen. Der gewöhnliche Campher, Japancampher oder Lauraceencampher, entsteht im Campherbaume, *Cinnamomum Camphora* Fr. Nees et Ebermaier (Synonym: Camphora officinarum C. Bauhin). Ob und in welcher Beziehung das gleichzeitig vorhandene Terpēn, $C^{10}H^{16}$ (Campheröl), zu dem Campher steht, ist nicht erwiesen; in der Kälte krystallisirt der letztere reichlich aus dem Öle, welches mit dem Cinēn (§ 268, S. 385 und § 269, S. 390) übereinstimmt. Dasselbe ist sowohl in den Blättern, als auch in der Rinde

und dem Holze des Stammes und der Wurzel enthalten, am reichlichsten in dieser letzteren.

Gewinnung. Auf der Insel Formosa bringt man die klein geschnittenen Teile des Baumes auf den durchlöcherten Deckel eines mit Lehm beschlagenen Troges, der aus dem Stamme eines Campherbaumes gefertigt sein kann. In jenem erhält man Wasser im Sieden, so dass es die Holzschicht durchstreicht und den Campher mitreisst, welcher sich in die zehn grossen irdenen Töpfe sublimirt, womit das Holz bedeckt ist. Nachdem dieses Geschäft einige Tage betrieben worden, nimmt man den Campher heraus und presst ihn in Fässern oder grossen Bamburöhren, auf deren Grunde sich Wasser und Campheröl ansammelt. Von diesen befreit, doch oft graulich, bräunlich und meist noch feucht, wird der Campher in Kisten ausgeführt, welche mit Bleiblech ausgelegt sind. Formosa (Thaiwan), der südöstlichen Kiste Chinas gegenüber, liefert jährlich 600 000 bis gegen 1 Million kg Campher.

Nicht weniger Campher wird in den japanischen Häfen Hiogo, Nagasaki, Osaka in Doppelröhren aus Bambuhalmen verschifft. Er wird besonders in der Provinz Tosa auf Shikoku gewonnen, indem man eine hölzerne Tonne mit Holzstücken des Campherbaumes füllt, fest schliesst und Wasserdämpfe durchtreibt, welche in einer eisernen Pfanne entwickelt werden, deren durchlöcherter Deckel den Boden der Tonne darstellt. Aus der letzteren werden die Dämpfe durch ein Bamburohr in einen durch fliessendes Wasser gekühlten hölzernen Kasten geführt, wo sich der Campher und das Öl verdichten. Der japanische Campher, durch Abgiessen und Pressen vom Campheröle getrennt, bildet trockene, klare, oft rötliche Körner, welche meist reiner sind, als der Campher von Formosa.

Beide Sorten werden in Europa einer Reinigung unterworfen, da sie, von Feuchtigkeit abgesehen, 2 bis gegen 10 pC Gyps, Salz, Schwefel oder Holzsplitter enthalten. Der Rohcampher wird zu diesem Zwecke mit Kohle, Sand, Eisenfeile oder Kalk gemischt, aus besonderen flachen Kolben (Bombolas), welche in einem Sandbade stecken, der Sublimation

unterworfen, wobei durch anfangs sehr rasche Erhitzung auf 120° bis 190° zuerst das Wasser ausgetrieben und nachher die gleichmässige, dichte Anlagerung des Camphers an der oberen Wölbung des nunmehr lose verstopften Kolbens dadurch erzielt werden muss, dass man die Temperatur während 24 Stunden auf 204° erhält.

Während des Erkaltens bringt man die Kolben durch Auflegen von kalten nassen Tüchern zum Springen und nimmt die Campherkuchen heraus. In Europa befassen sich nur wenige Fabriken, in London, Paris, Hamburg, Aussig in Böhmen, mit der Herstellung solcher Campherbrote oder Kuchen. Sie sind durchscheinend, undeutlich krystallinisch, zähe, von concavconvexer Oberfläche, 4 bis 6 kg schwer. — In Philadelphia sublimirt man den Campher aus eisernen Retorten nach Art der Darstellung der Schwefelblumen (§ 4, S. 22) und presst zweckmässigerweise das Krystallmehl zu ziemlich festen, 3 cm dicken Scheiben von 40 cm Durchmesser.

Zusammensetzung.

10 C	120	78.94	10 Vol.	C	8.292
16 H	16	10.53	16 „	H	1.108
O	16	10.53	1 „	O	1.106
$C^{10}H^{16}O$	152	100.00	2 Vol.	Dampf	10.506
			1 „	„	5.253

Eine Constitutionsformel des Camphers ist noch nicht endgültig bewiesen; die Verbindung, welche er mit Hydroxylamin eingeht (Seite 455), spricht dafür, den Campher den Ketonen beizuzählen. In diesen letzteren werden 2 einwertige Kohlenwasserstoffe durch die zweiwertige Gruppe CO zusammengehalten, wie z. B. im Aceton, $CH^3.CO.CH^3$.

Eigenschaften. Der Campher bildet bei freiwilliger, langsamer Sublimation glänzende, zähe, nicht harte Krystalle des hexagonalen Systems, welche in Eiswasser sehr langsam sinken und bei 12° ein sp. Gew. von 0.995 besitzen. Er lässt sich erst dann fein pulvern, wenn er mit einer der Flüssigkeiten besprengt wird, welche Campher zu lösen vermögen. Durch

hydraulische Pressen kann er beträchtlich zusammengedrückt werden und verdampft dann langsamer.

Auf einer reinen Wasserfläche zeigen Campherstücke lebhafte kreisende Bewegung, welche sogleich aufhört, wenn man Ätherdampf dazutreten lässt, aber nach kurzer Zeit wieder beginnt. Die Erscheinung ist darin begründet, dass die Stücke sich mit ihrem eigenen Dampfe umgeben; sie hört auf bei Gegenwart einer Flüssigkeit, welche die Verdampfung des Camphers hindert, wenn sich z. B. ein Tropfen Öl auf dem Wasser ausbreitet. Obwohl erst bei 175° schmelzend und bei 204° siedend, verdampft der Campher doch bei gewöhnlicher Temperatur an offener Luft sehr rasch, womit jene kreisende Bewegung auf Wasser zusammenhängt.

Er wird reichlich gelöst von alcoholischen und ätherartigen Flüssigkeiten, von Estern, ätherischen und fetten Ölen, flüssigen Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, bedarf aber von Wasser 1300 Teile zur Lösung. Die concentrirten Lösungen drehen die Polarisationsebene stark nach rechts, die Drehung nimmt aber bei steigender Verdünnung sehr rasch ab und ist z. B. bei 15° im Camphergeiste (Campher 1, Weingeist von 0.886 sp. Gew. 7, Wasser 2 Teile) bei einer Säulenlänge von 100 mm des WILD'schen Polaristrobometers schon auf nur ungefähr 4° abgeschwächt. Die Krystalle des Camphers selbst sind doppelt brechend, aber ohne Circularpolarisation.

Menthol, Thymol, Phenol oder Chloralhydrat, im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte in trockenen Krystallen mit Campher zusammengeschüttelt, bewirken rasche Verflüssigung der ganzen Mischung. Diese Wirkung auf Campher äussern auch in wasserfreiem Zustande Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff, Essigsäure, Schwefeldioxyd. Die losen Verbindungen der vier letztgenannten Substanzen zerfallen beim Stehen an der Luft und geben wieder unveränderten Campher.

§ 297.

Derivate des Camphers. — Künstliche Darstellung.

Wenn man zu der Auflösung von 300 Teilen Campher in 165 Teilen Chloroform allmählich 320 Teile Brom gibt, so bildet sich hauptsächlich *Campherdibromid,* welches beim Stehen der Flüssigkeit in roten, an der Luft bald zerfallenden Krystallen erhalten werden kann. Wenn aber die Flüssigkeit sofort im Wasserbade erhitzt wird, so destillirt mit dem Chloroform Bromwasserstoff ab und *Monobromcampher* bleibt als gelbliche Flüssigkeit zurück: $C^{10}H^{16}OBr^2 = HBr + C^{10}H^{15}BrO$

Campherdibromid. Monobromcampher.

Die Flüssigkeit wird aus der Retorte in Wasser ausgegossen und damit kurze Zeit erwärmt, bis der ausgeschiedene Monobromcampher weiss wird und Brom und Bromwasserstoff grossenteils verjagt sind. Ersterer wird gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Äther oder Alcohol gereinigt. Er schmelzt bei 76° und beginnt ohne Zersetzung bei 274° zu sieden. Monobromcampher riecht verschieden vom Campher und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher von 75° ab, in sehr langen, farblosen Nadeln. Er löst sich in denselben Flüssigkeiten wie der Campher, doch viel spärlicher in kaltem Alcohol. In alcoholischer Lösung mit Natriumamalgam oder mit salpetersaurem Silber zusammengebracht, verwandelt sich der Monobromcampher wieder in gewöhnlichen Campher.

Mit Salpetersäure erwärmt, gibt der Monobromcampher die schön krystallisirende Verbindung $C^{10}H^{14}Br(NO^2)O$, welche durch alcoholisches Kali in *Nitrocampher*, $C^{10}H^{15}(NO^2)O$, übergeführt werden kann. Diese Verbindung lässt sich auch vermittelst Wasserstoff in der ätherischen Lösung des Bromnitrocamphers, $C^{10}H^{14}Br(NO^2)O$, erhalten. Der Nitrocampher löst sich leicht in Kalilauge und wird in derselben durch Natriumamalgam zu *Amidocampher*, $C^{10}H^{14}(OH)NH^2$, einer wachsartigen Masse mit ausgeprägt basischen Eigenschaften.

Wird Campher mit dem doppelten Gewichte Brom im geschlossenen Rohre erhitzt, so erhält man beim Erkalten oder

doch bei längerem Stehen *Dibromcampher*, $C^{10}H^{14}Br^2O$, dessen farblose Krystalle terpenthinartig riechen, in kaltem Alcohole nur wenig löslich sind, bei 115° schmelzen und nicht unter 114° bis 120° sublimiren. — Durch Erhitzung von Monobromcampher mit 1 Mol. Brom erhält man schon bei 61° schmelzende Krystalle eines isomeren Dibromcamphers.

Die entsprechende Chlorverbindung $C^{10}H^{14}Cl^2O$ bildet sich in schönen, bei 96° schmelzenden Prismen, wenn man Chlor in eine Lösung des Camphers in absolutem Alcohole leitet.

Destillirt man Campher mit Jod, so bildet sich hauptsächlich *Dimethyläthylbenzol*, $C^6H^3(CH^3)^2C^2H^5$, isomer mit Cymēn, ferner auch *Carvacrol* und Camphin, $C^{10}H^{20}$, aber kein Cymēn. Ebensowenig findet sich das letztere unter den zahlreichen Producten der Einwirkung von Zinkchlorid auf den Campher. Um das Carvacrol zu gewinnen, erhitzt man Jod längere Zeit mit 5 Teilen Campher, destillirt dann ab, bis das Thermometer 170° zeigt, nimmt den Rückstand mit starker Natronlauge auf und scheidet vermittelst Salzsäure das *Carvacrol* ab. Es stimmt mit dem aus Carvol (§ 289, S. 435) zu gewinnenden Carvacrol überein.

Durch Salzsäure von 1.08 sp. Gew. wird der Campher bei 190° in eine bei — 17° noch flüssig bleibende, gegen 193° siedende Modification übergeführt.

Wenn 1 Teil Campher mit 17 Teilen Salpetersäure von 1.27 sp. Gew. destillirt wird, so schwimmt auf dem Destillate eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{16}O)^2N^2O^5$, welche durch Wasser in Campher und Salpetersäure zerlegt wird. Giesst man jene Flüssigkeit öfter zurück, bis sie sich nicht ferner bildet und bis auch nach dem Erkalten des Retorteninhaltes kein Campher mehr krystallisirt, wozu tagelanges Erhitzen erforderlich ist, so enthält die Flüssigkeit neben kohlenstoffärmeren Säuren hauptsächlich *Camphersäure*, $C^8H^{14}(COOH)^2$, welche beim Concentriren der Lösung krystallisirt; die Ausbeute beträgt etwa 50 pC. Nach öfterem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, zuletzt aus Weingeist, ist die Säure

geruchlos, von saurem, nachher bitterem Geschmacke, Lackmus rötend. Sie löst sich bei 15° in 80, bei 100 in 8 Teilen Wasser, reichlich in den meisten Flüssigkeiten, welche Campher zu lösen vermögen; diese Auflösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. — Die aus dem links drehenden Campher des Chrysanthemum Parthenium (§ 298, S. 456) zu gewinnende Camphersäure stimmt mit der eben erwähnten Säure aus dem gewöhnlichen Campher in chemischer Hinsicht überein, dreht aber links. Vermischt man die concentrirten Lösungen dieser in entgegengesetzter Linie drehenden beiden Camphersäuren, so scheidet sich unter Erwärmung *Paracamphersäure* ab, welche ebensowenig Rotationsvermögen besitzt, wie z. B. die Traubensäure (§ 206, S. 158).

Die Camphersäure-Salze der Alkalimetalle, des Baryums, Strontiums, Magnesiums sind krystallisirbar und in Wasser reichlich löslich, weniger das Calciumsalz.

Die Camphersäure schmelzt bei 178°, zersetzt sich aber sehr bald in Wasser und *Camphersäureanhydrid*, $C^8H^{14}(CO)^2O$, welches für sich schon bei 130° zu sublimiren beginnt, bei 217° schmelzt und bei 270° destillirt. Es löst sich in siedendem Wasser zunächst unverändert und geht erst ganz allmählich wieder in Camphersäure über; durch Zusatz von Alkalien wird diese Rückbildung sehr rasch vermittelt.

Die von der Camphersäure abgegossene Mutterlauge lässt nach längerem Stehen *Camphoronsäure*, $C^9H^{12}O^5$, auskrystallisiren, welche in Wasser, Weingeist, Äther leicht löslich ist.

Camphersäure und Camphoronsäure treten auch neben Fettsäuren, Oxalsäure und Kohlendioxyd auf, wenn Campher mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt wird.

Das Calciumcamphorat zerfällt bei der trockenen Destillation in Carbonat und *Camphrēn (Phoron)*:

$$\underset{\text{Calciumcamphorat.}}{C^8H^{14}(COO)^2Ca} + 8\,OH^2 = 8\,OH^2 + CO^3Ca + \underset{\text{Phoron.}}{C^9H^{14}O}$$

Das Camphrēn oder Campher-Phoron ist eine bei 205° siedende Flüssigkeit von gewürzigem Geruche; man erhält sie

auch durch mehrstündiges Erhitzen des Camphers mit 4 Teilen concentrirter Schwefelsäure auf 100°.

Campholsäure, $C^{10}H^{18}O^2$, bildet sich beim Erhitzen alcoholischer Kalilösung mit Campher, auch durch Einwirkung schwach glühenden Kali-Kalkes auf Campherdampf. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, krystallisirt gut aus Alcohol und ist einbasisch.

Wird ein flüssiger, sorgfältig mit Natrium gereinigter Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol, C^7H^8, mit Campher gesättigt, auf 90° erwärmt, so nimmt der letztere allmählich mit Vorsicht eingetragenes Natrium auf und verwandelt sich in $C^{10}H^{15}NaO$ und $C^{10}H^{17}NaO$; erstere Verbindung kann beim Erkalten in wenig beständigen Krystallen erhalten werden. Das Gemenge beider Verbindungen, sofort in CO^2 auf 100° erhitzt, geht über in camphocarbonsaures und borneolcarbonsaures Natrium:

$$C^{10}H^{15}NaO + CO^2 = \underset{\text{camphocarbons. Natr.}}{C^{10}H^{15}O.COONa} \text{ und}$$

$$C^{10}H^{17}NaO + CO^2 = \underset{\text{borneolcarbons. Natr.}}{C^{10}H^{17}O.COONa}$$

Schüttelt man dieses Gemenge mit Wasser, so erhält man eine aufschwimmende Schicht anderer Zersetzungsproducte und unangegriffenen Camphers, während in der unteren, alkalischen Schicht bald *Borneol* herauskrystallisirt (siehe unten, § 298, S. 456): $C^{10}H^{17}O.COONa + OH^2 = CO^2HNa + \underset{\text{Borneol.}}{C^{10}H^{18}O}$.

Aus dem Filtrate kann man durch Säuren krystallinische *Camphocarbonsäure* ausfällen. Diese schmelzt bei 119° und trennt sich in nur wenig höherer Temperatur in Campher und CO^2; mit Brom lässt sie sich leicht verbinden und liefert dann beim Schmelzen Monobromcampher:

$$C^{10}H^{14}BrO.COOH = CO^2 + C^{10}H^{15}BrO.$$

Wenn Campherdämpfe durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr geleitet werden, sowie auch bei der Destillation von Campher mit Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid bildet sich hauptsächlich *Cymēn* (*Cymol*), welches identisch ist mit dem aus ätherischen Ölen dargestellten. Bei Anwen-

dung von P^2S^5 wird Thiocymēn (Thiocymol), $C^{10}H^{18}SH$, erzeugt.

Aldehyde und Ketone (II., S. 44 und 449) werden durch Hydroxylamin in Isonitrosokörper übergeführt. Der Campher liefert einen solchen, wenn er in folgender Weise behandelt wird. Man versetzt seine alcoholische Lösung mit concentrirter, wässeriger Auflösung von salzsaurem Hydroxylamin, aus welcher man vermittelst Soda das Hydroxylamin frei macht und hierauf der alkalischen Mischung Alcohol beifügt, bis sie sich klärt. Nach einer Woche wird der Alcohol abdestillirt und die neue Verbindung, das *Camphoroxim*, mit Äther ausgezogen. Aus Weingeist erhält man es in sehr grossen, bei 115° schmelzenden Krystallen von Camphergeruch; seine Bildung geht nach der Gleichung:

$$C^{10}H^{16}O + NH^2OH = OH^2 + C^{10}H^{16}NOH$$

Hydroxylamin. Camphoroxim.

von statten.

Künstliche Darstellung des Camphers.

Das oben erwähnte Borneol wird durch rauchende Salzsäure in festes $C^{10}H^{17}Cl$ verwandelt, welches bei 145° schmelzt und, tagelang mit alcoholischem Kali auf 180° erhitzt, in Borneocamphēn, $C^{10}H^{16}$ und HCl, zerfällt. Die Krystalle des Borneocamphēns lassen sich vermittelst Chromsäure zu Campher oxydiren. Dieselben Umwandlungen können auch an dem Chlorhydrat $C^{10}H^{16}HCl$ des Terpenthinöles (S. 398) ausgeführt werden; wenn es mit trockenem, stearinsaurem Kalium in geschlossenem Rohre auf 200° erhitzt wird, so entsteht festes krystallisirbares Terecamphēn, $C^{10}H^{16}$. Wird dieses stundenlang mit Kaliumbichromat und einer zu dessen Zersetzung nicht ganz hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht, so nimmt es Sauerstoff auf und geht in Campher über, welcher sich jedoch links drehend erweist, wenn man bei dieser Operation von links drehendem Terpenthinöl ausgegangen war, und ebenso dreht dann auch die aus diesem Campher zu gewinnende Camphersäure links.

Andere Campherarten.

Flüssige und feste Verbindungen von gleicher Zusammensetzung wie der gewöhnliche Campher kommen im Pflanzenreiche nicht selten vor. Der Hauptsache nach besteht z. B. das Wermutöl aus flüssigem *Absinthol*, $C^{10}H^{16}O$, ebenso gehört das *Citronellol* aus dem Citronellöl, von *Andropogon Nardus* L., das Öl von *Mentha Pulegium* L., hierher.

In fester Form scheidet sich $C^{10}H^{16}O$ z. B. ab aus dem Öle von *Chrysanthemum Parthenium* Persoon und bei der Gärung des Zuckers der Krappwurzel. Dieser Campher stimmt vollkommen überein mit dem gewöhnlichen Campher bis auf das Drehungsvermögen, welches ihm in gleichem Grade, aber in entgegengesetztem Sinne, zukommt. Der Campher, welcher sich aus Cardamomenöl abscheidet, kommt dagegen mit dem gewöhnlichen Campher in optischer Hinsicht überein. Die Stearoptēne aus dem Majoranöle, Rosmarinöle und Salbeiöle scheinen Gemenge von Campherarten der Formel $C^{10}H^{16}O$ zu sein, welche optisch voneinander verschieden sind. In letzterer Hinsicht ist der Campher der Alantwurzel noch nicht geprüft.

Eine polymere Verbindung derselben Formel, vermutlich $C^{20}H^{32}O^2$, ist das feste Caryophyllin und wohl auch das blaue Chamillenöl.

Borneol oder *Borneocampher*, $C^{10}H^{18}O$, findet sich im Holze von *Dryobalanops aromatica* Gärtner auf Borneo und Sumatra. Einfacher, als oben (§ 297, S. 454) angegeben, lässt sich das Borneol in nachstehender Weise aus Campher gewinnen: zu 50 g des letzteren, gelöst in 500 ccm Alcohol von 0.806 sp. Gew., gibt man nach und nach 60 g Natrium in kleinen Stücken, ohne die dabei eintretende mässige Erwärmung zu unterdrücken. Nach einer Stunde schüttelt man stark um und führt durch allmählichen Zusatz von ungefähr 50 ccm Wasser die Auflösung der letzten Reste des Natriums herbei. Hierauf giesst man die Flüssigkeit in 4 Liter kaltes Wasser, sammelt und wäscht das ausgeschiedene Borneol und

krystallisirt es aus Petroleum von niedrigerem Siedepuncte um. Von dem Campher unterscheidet es sich durch den Schmelzpunct (207°) und durch die dem regulären Systeme angehörige Krystallform.

Schon durch kurzes Erhitzen mit Salpetersäure (1.20 sp. Gew.) geht das Borneol in Campher über, welcher in allen Beziehungen identisch ist mit dem gewöhnlichen Campher. Ebenso, wie das Borneol, verhält sich der in geringer Menge bei der trockenen Destillation des Bernsteines auftretende Campher (§ 302).

Derselbe, sowie das Borneol, lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; in China wird gelegentlich aus der Composite *Blumea balsamifera* DC der sogenannte *Ngaï-Campher*, $C^{10}H^{18}O$, dargestellt, welcher soviel nach *links dreht*, wie das Borneol nach rechts und ebenfalls dem regulären Krystallsysteme angehört. Durch Salpetersäure wird der Ngaï-Campher in Campher, $C^{10}H^{16}O$, umgewandelt, welcher gleichfalls links dreht und identisch ist mit dem schon angeführten Campher aus Krapp und Chrysanthemum Parthenium.

Aus links drehenden Terpēnen lässt sich, wie in § 297, S. 454 gezeigt, künstlich Linksborneol und daraus links drehender Campher darstellen.

Wenn man optisch unwirksames, nicht drehendes Terebēn (§ 271, S. 399) mit Eisessig erhitzt und hierauf das auf diese Weise gewonnene Acetat mit weingeistigem Kaliumhydroxyde zerlegt, so erhält man endlich ein *Borneol*, welches *ohne Wirkung* auf die Polarisationsebene ist.

Die feste Verbindung $C^{10}H^{18}O$ (Borneol und wohl auch der Blumea-Campher) verhält sich zu Brom ähnlich, wie das flüssige Molecül $C^{10}H^{18}O$ (Cineol, § 268, S. 387), indem sie mit Brom zu gelbroten Krystallen, $C^{10}H^{18}OBr^2$, und mit Bromwasserstoff zu weissen Nadeln, $(C^{10}H^{18}O)^2BrH$, zusammentritt.

Geschichte. Der Campher lässt sich nicht weiter zurück verfolgen, als bis in die Mitte des VI. Jahrhunderts unserer Zeitrechnung, wo er zuerst durch Vermittelung der Araber

nach Europa gelangt zu sein scheint. „Gamffyr" wurde schon im XIII. Jahrhunderte in der Volksmedicin von Wales gebraucht.

Anfangs war jedoch nicht der gewöhnliche Campher, sondern das Borneol allgemeiner verbreitet, während letzteres nunmehr ausschliesslich von den Ostasiaten zu sehr hohen Preisen aufgekauft und nicht nach Europa ausgeführt wird.

NEUMANN übertrug 1725 die Bezeichnung Campher auf die von ihm mehrfach wahrgenommenen krystallisirten Absätze aus ätherischen Ölen (§ 257, S. 337).

Camphersäure ist 1675 von LÉMERY erhalten, doch für Campher erklärt worden; KOSEGARTEN erkannte 1785 ihre saure Natur.

XXXIX. Gruppe der Harze.

Mit dem Namen *Harze* belegt man Gemenge fester Stoffe, welche in den Pflanzen sehr oft in besonderen Behältern abgelagert sind, häufig innig gemischt mit Gummi und ätherischen Ölen (niemals mit Fetten?). Besonders in den letzteren Fällen tritt eine solche, als *Balsam* oder *Terpenthin* bezeichnete Harzauflösung freiwillig oder infolge von Einschnitten oder Bohrlöchern aus den Stämmen oder Rinden der betreffenden Bäume an die Oberfläche. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Gummi ist die flüssige Beschaffenheit des Gemenges durch die auf dem Gummi beruhende Form einer Emulsion bedingt.

Ihrer physicalischen und chemischen Natur nach sind die Harze, oder richtiger die einzelnen Bestandteile derselben, sehr manigfaltig. Einzelne der letzteren sind krystallisirbar, manche von ausgeprägt saurer Natur, fast alle in Wasser so gut wie unlöslich. Aceton, Äther, Alcohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wässerige und weingeistige Alkalien wirken lösend auf

die Harze, indem sich im letzteren Falle oft Salze bilden. Manche Harze sind gefärbt.

Die Jalapenharze, eigentlich von den übrigen „Harzen" auch durch ihre Glycosidnatur sehr abweichend, liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure Producte, welche die ersteren in Beziehung zu den Fettkörpern bringen. Die übrigen Harze sind zum Teil geradezu schon Verbindungen aus der Classe der aromatischen Substanzen, zum Teil liefern sie dergleichen unter dem Einflusse von Reagentien, wie z. B. durch Schmelzung mit alkalischen Hydroxyden, durch Oxydation oder durch trockene Destillation. Eine Anzahl von Harzen jedoch werden durch schmelzende Alkalien beinahe gar nicht, jedenfalls nicht unter Bildung aromatischer Producte angegriffen, so z. B. die Harze der Fichten und anderer Coniferen, die Harze der Copaivabalsame, des Weihrauches, des Mastix u. s. w.

Letzteres gilt auch von Kautschuk und Gutta Percha, deren procentische Zusammensetzung mit derjenigen des Terpenthinöles übereinstimmt. Auch die Zusammensetzung der Fichtenharze steht in leicht ersichtlicher, aber allerdings nicht genau erkannter Beziehung zu $C^{10}H^{16}$ oder mehrfachen Molecülen dieser Formel.

In Betreff der hier nicht abgehandelten Harze möge auf die Pharmacognosie verwiesen werden.

§ 298. Terpenthin. — Terebinthina communis.

Vorkommen. Unter den vielen harzreichen, tannenartigen Bäumen liefern in Europa nur die Kiefer von Bordeaux, *Pinus Pinaster* Solander (Pinus maritima Poiret) und die Föhre, Kiefer oder Kienbaum, *Pinus silvestris* L., grosse Mengen von Terpenthin, weniger die österreichische Schwarzföhre, *Pinus Laricio* Poiret (Pinus nigricans Host). Die grössten Mengen solcher Harzproducte stammen aber von den nordamericanischen Kiefern *Pinus australis* Michaux und *Pinus Taeda* L.

Gewinnung. Am sorgfältigsten wird der zuerst genannte Baum ausgebeutet, indem man durch Risse von 30 bis 40 cm

Länge das Holz blosslegt und den ausfliessenden Terpenthin in bedeckten Töpfen auffängt.

In Nord-Carolina, Süd-Carolina, Georgia und Alabama wird am Ende des Schnittes, in dem Stamme selbst, eine Höhlung angebracht, um den Terpenthin aufzufangen; ebenso verfährt man in Österreich mit der Schwarzföhre.

Eigenschaften. Der westfranzösische Terpenthin ist von nicht eben angenehmem Geruche und bitterlichem Geschmacke; anfangs trübe, trennt er sich nach längerem Stehen in eine klare, dunkelbraune, fluorescirende, dickflüssige Schicht und einen weisslichen Absatz, der aus microscopischen, wetzsteinförmigen Kryställchen besteht. In der Wärme löst sich letzterer auf und erscheint in der Kälte erst nach längerer Zeit wieder. Ganz ähnlich ist der Föhren-Terpenthin, während der americanische einen angenehmen Geruch besitzt. Das sp. Gew. der Terpenthine ist nur wenig geringer, als das des Wassers. Sie mischen sich mit denjenigen Flüssigkeiten, welche Colophonium zu lösen vermögen; die weingeistige Auflösung der Terpenthine rötet Lackmus.

Zusammensetzung. Terpenthin ist eine Auflösung von Harz in Terpenthinöl, welches letztere ungefähr bis 30 pC beträgt; in den gemeinen Terpenthinsorten scheidet sich ein Teil des Harzes aus. Dieser krystallisirte Absatz ist, wenigstens in dem americanischen Terpenthine, vermutlich identisch mit der aus dem Colophonium darzustellenden Abietsäure. Der im Galipot (§ 301) enthaltenen Pimarsäure wird ohne Zweifel der Absatz aus französischem Terpenthine entsprechen.

Infolge des Gehaltes an Harzsäuren sind die Terpenthine imstande, mit den Hydraten des Baryums und Calciums, sowie mit Magnesia zu erhärten. An Wasser treten die Terpenthine Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure ab.

Geschichte. Der Name Terpenthin wurde im frühesten Altertume dem Harzsafte der *Pistacia Terebinthus* L. beigelegt und später erst auf die flüssigen Harze der Coniferen übertragen, welche man auch schon im Altertume benutzte.

§ 299. Lärchenterpenthin. — Terebinthina laricina.

Gewinnung. Dieser Terpenthin wird in Südtirol, bei Mals, Meran, Botzen und Trient durch Anbohren der Stämme der Lärchtanne, *Pinus Larix* L., gewonnen. Im Laufe des Sommers sammelt sich der Terpenthin in dem zugestopften Bohrloche und wird im Spätjahre abgelassen.

Eigenschaften. Der Lärchenterpenthin oder venetianische Terpenthin unterscheidet sich von den gemeinen Terpenthinsorten durch beinahe vollständige Klarheit und weniger unangenehmen Geruch. Frisch ist er zwar nicht völlig klar, scheidet aber keinen Absatz aus und trocknet zu einem durchsichtigen Firnisse ein. Der Terpenthin mischt sich klar mit Weingeist, Amylalcohol, Eisessig; die Lösungen lenken die Polarisationsebene nach rechts ab.

Zusammensetzung. Der Lärchenterpenthin enthält durchschnittlich 15 pC Öl $C^{10}H^{16}$ und 85 pC eines Harzes von saurer Natur („Pininsäure"), welches nicht Krystallform annimmt, selbst wenn es vollkommen von ätherischem Öle befreit ist; es besitzt die Zusammensetzung des Colophoniums. Das Öl geht der Hauptsache nach bei 157° über und verbindet sich leicht mit trockenem Chlorwasserstoffe zu Krystallen $C^{10}H^{16} + HCl$. Das Harz des Lärchenterpenthines dreht rechts, das Öl links.

Prüfung. Im Gegensatze zum Lärchenterpenthine nehmen andere Coniferenharze, welche durch längeres Erwärmen in kleiner Quantität völlig von Öl befreit sind, bei Digestion mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 65 Gewichtsprocenten Krystallform an und trocknen daher, in dünner Schicht ausgebreitet und wiederholt mit jenem schwachen Weingeiste befeuchtet, zu einem trüben Firnis ein. Dieses Verhalten kann in manchen Fällen die Fälschung des Lärchenterpenthins verraten.

Geschichte. Derselbe war den Alten schon wohlbekannt; Mattioli, um 1550, beschrieb die Gewinnung der „Terebinthina larigna" bei Trient. Sie wurde über Venedig ausgeführt,

auch wohl auf venetianischem Gebiete gesammelt und daher als *Terebinthina veneta* bezeichnet.

§ 300. Fichtenharz. — Resina Pini.

Darstellung. Zur Gewinnung von Harz wird hauptsächlich die Fichte oder Rottanne, *Pinus Abies* L. (Abies excelsa DC.), herbeigezogen, weil ihr Harzsaft vermutlich im Durchschnitte ärmer an Terpenthinöl ist, als derjenige der unter Terebinthina communis genannten Bäume.

Die ansehnlichste Menge dieses Harzes liefert Finland, eine sehr geringe Menge wird im Schwarzwalde gesammelt und noch weniger im schweizerischen Jura. Man reisst in die Rinde ohne Anwendung von Leitern Risse bis in die äussersten Schichten des Holzes, wobei die Werkzeuge und daher die Art und Zahl der Schnitte, je nach der Gegend, wechseln.

Im Département des Landes, in Westfrankreich, sammelt man das an den Stämmen von *Pinus Pinaster* oder am Boden eintrocknende Harz unter dem Namen *Galipot.*

Das Harz der Fichte wird mit Wasser erwärmt und durch Hanfsäcke, zuletzt unter Anwendung höchst einfacher Pressen, colirt. Das Product schliesst nun ausser sehr wechselnden Mengen von Terpenthinöl auch Wasser ein, welches ihm ein trübes Ansehen verleiht. Dieses „Wasserharz" wird durch Erwärmen in offenen Gefässen unter Umrühren von dem grössten Teile des Wassers befreit, wobei auch das meiste Terpenthinöl verloren geht, da sich die umständliche Destillation in der Blase gewöhnlich nicht lohnt.

Das Harz wird in der Regel nicht solange erwärmt, bis es, nach völliger Entwässerung, klar wird, sondern es stellt eine braune, trübe und amorphe Masse von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruche dar. Nach längerer Aufbewahrung nimmt sie, wenigstens an der Oberfläche, körnige oder mehlige Beschaffenheit an, indem sich microscopische Krystalle, wohl Abietsäure, bilden; wahrscheinlich wird diese Änderung durch Anwesenheit des ätherischen Öles begünstigt.

Das Fichtenharz ist ein wechselndes Gemenge von krystallisirbarer, gewöhnlich aber noch in amorphem Zustande verharrender Harzsäure mit Terpenthinöl und Wasser. Das trockene, spröde Galipot hingegen ist ein schon für das unbewaffnete Auge durch und durch krystallinisches, hellbraunes oder gelbliches Harz. Vermittelst ätherhaltigen Weingeistes kann man demselben amorphes Harz (Pininsäure) und Terpenthinöl entziehen, worauf der Rückstand aus siedendem Weingeiste krystallisirende „*Pimarsäure*" liefert, welche vermutlich ein Gemenge isomerer Säuren ist.

Prüfung. Fichtenharz und Galipot sind zunächst mit den bei Colophonium angegebenen Lösungsmitteln zu behandeln; gröbere Unreinigkeiten bleiben zurück.

Der Wassergehalt wird bestimmt, indem man Stückchen des Harzes über Chlorcalcium hinstellt, bis bei erneuerter Zerkleinerung kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Wird das Harz im Wasserbade ausgetrocknet, so verliert es ausser dem Wasser allmählich auch das Terpenthinöl.

Fett kann im Fichtenharze gefunden werden, wenn man letzteres mit Weingeist digerirt, worin es sich löst. Das zurückbleibende Fett wird verseift, die Seife ausgesalzen und die Unterlauge (nach § 193) auf Glycerin geprüft.

Geschichte. Das von jeher benutzte Harz der Fichte war in der pharmaceutischen Literatur seit dem XVII. Jahrhunderte oder früher als *Pix burgundica* bekannt, welcher Name sich einigermassen erhalten hat, obgleich Burgund kein derartiges Harz mehr liefert.

§ 301. Colophonium.

Gewinnung. Das von ätherischem Öle und Wasser befreite Harz der tannenartigen Nadelhölzer (Abietineen) heisst Colophonium. In grösstem Masstabe wird es gegenwärtig gewonnen von den S. 459 genannten nordamericanischen Pechbäumen *Pinus australis* und *Pinus Taeda.* Der Terpenthin derselben wird an Ort und Stelle in grossen

Kupferblasen ohne Wasser erhitzt, bis das Öl übergegangen ist, und hierauf das Colophonium, dort wie in England *Rosin* genannt, abgelassen. Je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials und dem Grade der Erhitzung, welcher das Harz ausgesetzt wird, fällt die Farbe des Colophoniums heller oder dunkler aus. Hauptstapelplätze ungeheurer Massen Colophoniums (jährlich gegen 700 000 Fässer) und Terpenthinöles (125 000 Fässer) sind Wilmington, der Hafen Nord-Carolinas, Savannah in Georgia, Mobile in Alabama am mexicanischen Golf. Auch Bordeaux führt jährlich ungefähr 4 Millionen kg Colophonium und 1 Million kg Terpenthinöl aus.

Zusammensetzung. Das Colophonium besteht aus einer ohne Zweifel stark wechselnden Menge eines amorphen Anteiles, in welchem die *Abietsäure*, gleichsam gelöst, in nicht krystallinischer Form vorhanden ist. Weniger wahrscheinlich ist die Ansicht, dass die genannte Säure erst durch Wasseraufnahme aus dem amorphen Harze hervorgehe. — Mit Wasser destillirt, liefert das Colophonium kleine Mengen Terpenthinöl.

Eigenschaften. Die schönsten Sorten des Colophoniums sind gelblich, vollkommen durchsichtig, die geringsten dunkelbraun und durchscheinend. Es ist eine sehr spröde, grossmuschelig springende Masse von 1.07 sp. Gew., bei 80° erweichend und bei 90° bis 100° schmelzend. Von 150° an beginnt es sich zu zersetzen, kann aber mit gespannten Wasserdämpfen bei 400° recht wohl destillirt werden. Es löst sich bei 20° in 8 Teilen Weingeist von 0.880 sp. Gew., bei 60° genügt schon 1 Teil dieses Weingeistes und noch weniger absoluten Alcohols oder 1 Teil Eisessig zur Auflösung von 1 Teil Colophonium. Diese wird auch erreicht durch Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; die Lösungen sind schwach fluorescirend.

Mit Wachs, Fetten und Bleipflaster lässt sich das Colophonium zusammenschmelzen. Es löst sich leicht in weingeistigem und wässerigem Alkali, treibt beim Kochen mit den alkalischen Carbonaten die Kohlensäure aus und bildet hierbei in Wasser lösliche Alkalisalze, die *Harzseifen*, welche durch Kochsalz

abgeschieden werden können, wie die eigentlichen Seifen (II., S. 218). Die concentrirte Auflösung der Natronharzseife (Natriumabietat) ist imstande, noch erhebliche Mengen Colophonium aufzunehmen; beim Verdünnen dieses „Harzleimes" entsteht eine milchige Flüssigkeit, in welcher sehr fein verteilte Harzteilchen schweben. Sie dient zum sogenannten Leimen des Papieres. Aus den Auflösungen der Harzseife wird durch Säuren Abietsäure gefällt (S. 220).

Veränderungen. Grob gepulvertes Colophonium mit dem doppelten Gewichte Weingeist von nur 0.890 sp. Gew. geschüttelt und längere Zeit in so gelinder Wärme zusammengestellt, dass die Stückchen nicht zusammenkleben, verwandelt sich allmählich grösstenteils in ein sandiges Krystallpulver von *Abiëtsäure*, von welchem die Harzlösung abgegossen oder zweckmässigerweise vermittelst der Centrifugalmaschine abgeschleudert wird. Die letzten Reste des amorphen Harzes lassen sich nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren der Abiëtsäure aus Weingeist beseitigen. Man kann auch die letztere in erwärmtem, starkem Ammoniak auflösen und mit Weingeist soweit verdünnen, dass die Flüssigkeit in der Kälte klar bleibt und nicht gelatinirt. Setzt man alsdann portionsweise Salzsäure zu, so fällt Abiëtsäure heraus; die ersten Niederschläge werden beseitigt.

Wenn man das Colophonium in 7 Teilen Weingeist (0.880) löst, so krystallisirt die Abiëtsäure ziemlich rein heraus, sobald man trockenes Salzsäuregas in die Flüssigkeit leitet; man erhält leicht 60 pC vom Gewichte des Colophoniums.

Die Krystalle der Abiëtsäure erweichen bei ungefähr 130°; ein genauer Schmelzpunct lässt sich nicht feststellen. Ihre Auflösung in Weingeist rötet Lackmus und lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Die Abiëtsäure entspricht der Formel $C^{40}H^{54}O^4$, in welcher 2 Atome H durch 2 einwertige Atome oder durch ein Atom eines zweiwertigen Metalles vertreten werden können. Das Natriumsalz krystallisirt.

Die früher als *Silvinsäure* bezeichnete Verbindung stimmt

mit der Abiëtsäure überein, dagegen ist die *Pimarsäure* (§ 300, S. 463), obwohl procentisch gleich zusammengesetzt, wie die Abiëtsäure, doch in betreff der Krystallform, der Löslichkeitsverhältnisse, des Rotationsvermögens und der Eigenschaften ihrer Salze abweichend.

Der trockenen Destillation unterworfen, gibt das Colophonium eine sehr grosse Zahl verschiedener Producte, worunter auch flüchtige, durch starken Geruch und Fluorescenz ausgezeichnete Öle, welche unter dem Namen *Harzöl* Verwendung finden, z. B. zu Schmierölen.

Die erwähnten Zersetzungsproducte werden je nach der Art der Erhitzung sehr verschieden ausfallen. Sie gehören teils der Classe der aromatischen Verbindungen, teils den Paraffinen und ihren Derivaten an, darunter kommen sowohl Kohlenwasserstoffe, als auch sauerstoffhaltige Substanzen vor, und zwar sind unter den Kohlenwasserstoffen Paraffine, C^nH^{2n+2} (§ 172), und ungesättigte Verbindungen, C^nH^{2n} (II., S. 33), sowie Benzol und seine Homologen und Derivate, namentlich auch Cymēn (§ 386, S. 400) nachgewiesen worden. Unter den sauerstoffhaltigen Destillationsproducten finden sich neben geringen Mengen von Methylalcohol Säuren der gewöhnlichen Fettsäure-Reihe (§ 224).

Manche Harzöle enthalten noch unzersetztes Colophonium und geben an Natronlauge Abiëtsäure ab.

Durch Salpetersäure wird das Colophonium heftig angegriffen und liefert nach sehr anhaltender Einwirkung krystallisirbare Säuren, nämlich *Trimellithsäure*, $C^6H^3(COOH)^3$, die in heissem Wasser leicht löslich ist, schwer lösliche *Isophtalsäure*, $C^6H^4(COOH)^2$, und *Terebinsäure*, $C^7H^{10}O^4$. Letztere zerfällt beim Erhitzen in CO^2 und Pyroterebinsäure, $C^6H^{10}O^2$ (vergl. § 210, S. 182).

Von schmelzendem Ätzkali werden Colophonium und Abiëtsäure kaum angegriffen.

Geschichte. In der älteren Pharmacie hiess das Colophonium auch Pix graeca; der erstere Name scheint von der ionischen Stadt Kolophon an der kleinasiatischen Küste, nörd-

lich von Ephesus, herzurühren. Demnach ist wohl anzunehmen, dass irgend eine Art Fichtenharz ursprünglich aus Griechenland oder seinen Colonien kam. Der ausgezeichnete Arzt ALEXANDER aus Tralles, unweit Smyrna, verordnete im VI. Jahrhunderte unserer Zeitrechnung Colophonia häufig als Bestandteil von Pflastern und Salben. Colophonia wurde im XVI. Jahrhunderte in deutschen Apotheken getroffen.

§ 302. Bernstein. — Sucinum. Succinum.

Vorkommen. Bernstein findet sich in vielen Gegenden in Ablagerungen der unserer jetzigen Flora unmittelbar vorausgegangenen geologischen Zeiträume. Bei weitem am reichsten daran ist die preussische Küste von Danzig bis Memel, und zwar vor allem aus die frische Nehrung und die Westküste des Samlandes. Der Strand von Pillau bis Brüsterort ist die berühmte Bernsteinküste, wo die heftigsten Nordweststürme den Bernstein ablösen und an das Land werfen, während die eigentlich bernsteinführende, sandige Thonschicht, die „blaue Erde" der Strandberge, durch Gräbereien ausgebeutet wird. Hier, wie namentlich in Palmniken, kommt der Bernstein noch an der ursprünglichen Bildungstätte vor, an die meisten anderen Fundorte ist er erst hingeschwemmt worden. Südlich von Memel, an der kurischen Nehrung, besonders in Schwarzort, fördern ausserdem die Dampfbaggerschiffe ansehnliche Mengen Bernstein zu Tage, so dass die jährliche Ausbeute Preussens bis 180 000 kg beträgt. Er geht, zu Schmuckgegenständen verarbeitet, auch als Bestandteil von Räucherpulvern, hauptsächlich aus Danzig, Königsberg, Berlin grossenteils nach dem Orient bis Japan und China.

Der Bernstein ist das Harz ausgestorbener Coniferen, besonders des *Pityoxylon succiniferum* KRAUS (Pinites succinifer GÖPPERT ET BERENDT). Im Laufe der Zeit erhärtend, schloss der Bernstein gelegentlich Pflanzen und Pflanzenteile, sowie Insecten und Mineralien ein, welche häufig sehr gut erhalten sind; die ersteren gehören meist ausgestorbenen Arten an.

Zusammensetzung. Reinste Stücke Bernstein bestehen in Procenten annähernd aus: Kohlenstoff 78.9, Wasserstoff 10.8, Sauerstoff 10.6. Diesen Zahlen entspricht die Formel des Camphers, und manche ätherische Öle enthalten flüssige oder feste Anteile von dieser Zusammensetzung.

Eigenschaften. Für die seltene pharmaceutische Verwendung kommt nur Bernstein in Betracht, welcher zu künstlerischer Verarbeitung ungeeignet ist. Derartige kleine, rissige, unklare Stücke betragen in Ostpreussen ungefähr die Hälfte der Ausbeute und heissen dort Schlick, Sandstein oder Schlauben. Die Farbe des Bernsteins ist weisslich gelb, grünlich, rötlich bis braun; an der Luft dunkelt er nach. Undurchsichtige weisse oder schwach gelbliche Stücke, die sogenannten *Knochen*, enthalten am meisten Bernsteinsäure, doch nicht über 8 pC.

Der baltische Bernstein ist ausgezeichnet durch den Säuregehalt; die fossilen Harze anderer Gegenden, welche man auch als Bernstein bezeichnet, sind weit ärmer an Bernsteinsäure, oder enthalten gar keine solche; letzteres gilt für den Bernstein Siciliens.

Das sp. Gew. des Bernsteines beträgt 1.050 bis 1.095, seine Härte kommt mit derjenigen des Steinsalzes und Gypses überein. Durch Reibung mit Wolle wird er stark electrisch; der Bruch ist flachmuschelig, glänzend.

Der Bernstein ist ein Gemenge, welches von keiner Flüssigkeit vollständig aufgenommen wird. Äther, Alcohol, Terpenthinöl, Chloroform vermögen allerdings bei Siedehitze nicht unerhebliche Mengen verschiedener Harze aus dem Bernsteine aufzunehmen, doch bleibt immer mehr als die Hälfte des letzteren ungelöst. Bei ungefähr 400° kann vermittelst Leinöl, Terpenthinöl, Anthracēn, Phenanthrēn eine völlige Auflösung herbeigeführt werden, aber der Bernstein wird dabei zersetzt.

Zersetzungen. Erhitzt man denselben für sich, so entwickelt er Camphergeruch, erweicht, bläht sich von etwa 280° an auf und liefert *Bernsteinöl*, Wasser, *Bernsteinsäure* (§ 204,

S. 144) und sehr geringe Mengen der riechenden Glieder der Fettsäurereihe (§ 224, S. 212), zuletzt auch ein wenig *Bernsteincampher*, $C^{10}H^{18}O$. Ungefähr 70 pC bleiben als glänzend schwarze, oder bei sehr vorsichtig durchgeführter Schmelzung weniger dunkle Masse, *Bernsteincolophonium*, zurück, welches, in Terpenthinöl oder Leinöl gelöst, einen sehr geschätzten Firnis abgibt.

Das *Bernsteinöl* besteht der Hauptsache nach aus Terpenen, $C^{10}H^{16}$, welche ohne Wirkung auf die Polarisationsebene sind.

Wird fein gepulverter Bernstein mit concentrirter Kalilauge längere Zeit auf 100° erwärmt, so gibt die neutralisirte Flüssigkeit die Reactionen der Bernsteinsäure und nach Übersättigung mit Säure keinen oder doch nur einen geringen Niederschlag. Bei stärkerer Einwirkung der Lauge sublimirt der schon genannte *Campher*, welcher mit dem Borneocampher isomer und ebenfalls rechts drehend ist; man erhält davon nur wenige Tausendstel vom Gewichte des Bernsteines.

Derselbe enthält ferner $^1/_4$ bis $^1/_8$ pC Schwefel, welcher vermutlich durch Reduction von Sulfaten in den Bernstein gelangt ist; bisweilen ist letzterer auch von Schwefelkies begleitet.

Kleine Bernsteinstücke hinterlassen beim Verbrennen keine Asche und selbst die unsaubersten Sorten des Bernsteines geben nur etwa $^1/_5$ pC Asche.

Prüfung. Einzelne Stücke Copal sehen dem Bernsteine täuschend ähnlich; sie entwickeln, als feines Pulver mit Kalilauge gekocht, einen ganz anderen Geruch als der Bernstein, und geben an das Kali keine Bernsteinsäure ab, die überhaupt in anderen Harzen nicht vorkommt. Der Schmelzpunct der meisten Copalsorten liegt weit tiefer, als der des Bernsteines. Dammarharz, meist weisser und viel leichter zerreiblich, als Bernstein, kann nicht wohl damit verwechselt werden.

Geschichte. Die schön gelben Legirungen von Gold mit Silber hiessen bei den Griechen und selbst noch im deutschen Mittelalter Electron (ὁ ἤλεκτρος), weshalb dieser Name (das heisst τὸ ἤλεκτρον) auf den ähnlich gefärbten Bernstein über-

tragen wurde, den die Griechen schon im XII. Jahrhunderte vor Chr. hochschätzten und von der samländischen Bernsteinküste erhielten. Bernsteinschmuck war von jeher auch bei den südeuropäischen und orientalischen Völkern so beliebt, wie etwa die Gewürze im nordischen Altertume, so dass der Bernsteinhandel den urältesten Völkerverkehr zwischen dem Süden und Norden Europas in ausserordentlich merkwürdiger Weise anregte. An den ostpreussischen Fundstätten des Bernsteines trifft man sehr zahlreiche, in der Steinzeit aus dem letzteren verfertigte Schmucksachen.

XL. Gruppe des Kautschuks.

§ 303. Gutta Percha.

Vorkommen. Gutta Percha bildet die Hauptmasse des Milchsaftes einer Anzahl südasiatischer Sapotaceen, welche vorzüglich den Genera *Dichopsis*, *Isonandra*, *Payena* (Ceratophorus) angehören. Unter den mehr als 40, zum Teil nicht genauer bestimmten, Bäumen, welche besonders auf den grossen Inseln des Archipelagus und in den südlichen Ländern Hinterindiens auf Gutta Percha benutzt werden, scheint die früher hauptsächlich genannte *Dichopsis Gutta* BENTHAM & HOOKER (Isonandra Gutta HOOKER), der sumatranische Percha-Baum, nur noch spärlich vorhanden zu sein. Die englische Regierung bemüht sich sehr um die Anpflanzung und Erhaltung der Bäume, welche dieses unentbehrliche Material liefern.

Gewinnung. Bei schonender Behandlung liefert die Rinde nach dem Anschneiden jahrelang reichliche Ausbeute. Der Saft scheint wenig wässerig zu sein und grösstenteils zu Gutta Percha zu erstarren, welche zu Blöcken geknetet in den Handel kommt. Nach Singapore, dem Hauptplatze für die Verschiffung, gelangt die Gutta Percha hauptsächlich aus den gegenüber-

liegenden Provinzen Sumatras, aus den südöstlichen Ländern Borneos und aus Celebes (Macassar).

Balata, der getrocknete Milchsaft der *Sapota Mülleri* BLUME (Mimusops Balata GÄRTNER) in Guiana und Venezuela, stimmt im wesentlichen mit Gutta Percha überein.

Zusammensetzung.	20 C	240	88.2
	32 H	32	11.8
	$C^{20}H^{32}$	272	100.0

Diesen Zahlen entspricht nur die gereinigte Substanz; die Rohware ist ein Gemenge des Kohlenwasserstoffes mit Oxydationsproducten. Es ist möglich, dass derselbe kein einheitlicher Körper ist.

Eigenschaften. Durch nochmaliges Kneten in heissem Wasser von gröberen Unreinigkeiten befreit, ist die Gutta Percha eine amorphe, zähe, braune Masse, welche völlig luftfrei im Wasser sinkt. Erwärmt, entwickelt sie einen schwachen, angenehmen Geruch, welcher sehr kräftig auftritt bei dem entsprechenden Producte der vorderindischen *Isonandra acuminata* LINDLEY. Bei 50° wird die Gutta Percha weich und lässt sich bei Temperaturen zwischen 50° und 80° in beliebige Formen bringen, welche in der Kälte erhalten bleiben; einzelne Teile lassen sich in der Wärme leicht vereinigen. Durch Verbindung der bei 115° bis 120° erweichten Gutta Percha mit verschiedenen Stoffen, z. B. mit Schwefel (Vulcanisiren), lassen sich ihre Eigenschaften in manigfachster Weise zahlreichen Erfordernissen anpassen, namentlich auch denjenigen der Zahntechnik; bei Telegraphenleitungen dient sie als Isolator. Bei ungefähr 150° schmelzt die Gutta Percha, jedoch nicht ohne Zersetzung; sie wird nach dem Erkalten nicht wieder fest.

Gutta Percha wird von Chloroform, Schwefelkohlenstoff und leichtflüchtigem Petroleum reichlich gelöst und bleibt bei langsamer Verdunstung als weisses Pulver zurück.

Die grosse Widerstandsfähigkeit dem Fluorwasserstoffe gegenüber macht die Gutta Percha zur Aufbewahrung dieser Säure geschickt.

Besonders bei feiner Zertheilung nimmt die Gutta Percha nach und nach bis zu 20 pC Sauerstoff auf, gibt Ameisensäure aus, zerbröckelt und zeigt anderes Verhalten zu Lösungsmitteln, als die frische, unveränderte Substanz. Eines dieser Oxydationsproducte, das *Alban*, $C^{10}H^{16}O$, krystallisirt aus siedendem Alcohole und schmelzt bei 145°; ein zweites, das *Fluavil*, $C^{20}H^{32}O$, scheint nur amorph aufzutreten und verflüssigt sich schon bei 42°. Derartige Veränderungen der Gutta Percha lassen sich durch geeignete Zusätze sehr beschränken, bleiben aber immerhin ein Hindernis bei manchen technischen Verwendungen.

Unter Wasser und bei Lichtabschluss hält sich die Gutta Percha länger unverändert. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert sie *Isoprēn*, C^5H^8, eine bei 37° siedende Flüssigkeit von 0.682 sp. Gew. bei 20°, welche durch Ozon in die feste Verbindung $C^{10}H^{16}O$ verwandelt wird. Neben dem Isoprēn tritt auch *Cautschin*, $C^{10}H^{16}$, bei 171° siedend, von 0.842 sp. Gew. bei 16° auf.

Prüfung. Die Ware besitzt die richtige Beschaffenheit, wenn sie bei 70° die ihr zukommende Elasticität zeigt und in erwärmtem Schwefelkohlenstoffe nahezu vollständig löslich ist.

Geschichte. Von den Malaien wohl schon sehr lange benutzt, wurde die Gutta Percha 1843 durch MONTGOMERIE bekannt und gelangte 1843 durch JOSÉ D'ALMEIDA zuerst nach England. Java führte bereits 1855 über 33000 kg aus, Singapore seit 1875 jährlich über 5 Millionen kg.

Das malaische Wort *Gatta* ist der allgemeine Ausdruck für Gummi, Harz, Milchsaft der Bäume, und *Percha* bezeichnet die Dichopsis (Isonandra) Gutta. Ursprünglich hiess dieser Baum jedoch Taban.

§ 304. Kautschuk.

Vorkommen. Kautschuk ist ein Bestandteil der meisten, wenn nicht aller eigentlichen Milchsäfte des Pflanzenreiches. In dem Milchsafte zahlreicher Bäume aus den Familien der

Apocynaceae (besonders in Arten von *Hancornia, Urceola, Vahea, Willughbeia*), Euphorbiaceae (*Manihot, Hevea*), Artocarpaceae (*Castilloa, Ficus, Urostigma*), Asclepiaceae (*Alstonia* und *Calotropis*) kommt das Kautschuk so reichlich, oft $^1/_3$ des Saftes betragend, vor, dass es daraus in grosser Menge gewonnen werden kann. In Brasilien werden hauptsächlich ausgebeutet: *Hevea* (Siphonia) *brasiliensis, H. guianensis* AUBLET (Siphonia elastica PERSOON) und andere Hevea-Arten, ferner *Manihot Glaziovii* MÜLL. ARG., *Hancornia speciosa* MÜLL. ARG. Der nördliche Teil Südamericas, Centralamerica und das südliche Mexico haben namentlich *Castilloa elastica* CERVANTES aufzuweisen, das tropische Africa die verschiedenen *Vahea*-Arten (oder *Landolphia*) und *Urostigma Vogelii* MIQUEL. Vorderindien besitzt vorzügliche Kautschukbäume in *Ficus elastica* L., in *Urceola elastica* ROXBURGH, Hinterindien und der Archipelagus in *Urceola* (Chavannesia) *esculenta* BENTHAM und mehreren Arten *Willughbeia*.

Die Erhaltung und Anpflanzung guter Kautschukbäume wird besonders in Indien mit grosser Sorgfalt betrieben.

Gewinnung. Durch Schnitte in die Rinde, vorzüglich in den oberen Teilen des Stammes, werden die Milchsaftgefässe, wie es scheint, ziemlich vollständig entleert. Bei geordnetem Betriebe ersetzt sich der Saft wieder, so dass die Bäume von Zeit zu Zeit angezapft werden können, ohne viel zu leiden.

Dem in ihnen vermutlich durch Gummi emulgirten, keineswegs aufgelösten Kautschuk verdanken die Milchsäfte ihr milchiges Aussehen. Einzelne derselben können genossen werden oder schmecken wenigstens nicht so scharf, wie die Milch der Euphorbia-Arten.

Der Saft wird entweder nach und nach schichtenweise auf thönerne Kugeln, Urnen oder Töpfe gestrichen und sogleich am Feuer getrocknet oder in flachen Behältern ohne weiteres freiwilligem Austrocknen überlassen, oder endlich durch viel Wasser verdünnt, worauf sich das Kautschuk nach einem Tage als Rahm an der Oberfläche sammelt. Letzteres Verfahren kann durch Aufkochen, oft unter Zusatz von Alaun oder Salz,

beschleunigt werden. Viel wirksamer sind Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; setzt man diese Flüssigkeiten frischem Milchsafte zu, so ballt sich das Kautschuk sofort zusammen. Ammoniak verhindert diese Coagulation.

Die nordöstlichen Provinzen Brasiliens (Hauptstapelplatz Pará), Indien, Madagascar, liefern den grössten Teil des auf den Weltmarkt gelangenden Kautschuks, dessen Menge im ganzen jährlich 20 Millionen kg übersteigt.

Zusammensetzung. Aus der Chloroformlösung durch Weingeist gefälltes Kautschuk ist gleich zusammengesetzt wie Gutta Percha; in der Rohware ist es von einem kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffe (C^8H^{14}?) begleitet.

Eigenschaften. In reinem Zustande ist das Kautschuk weiss; im Handel zeigt es eine bräunliche Oberfläche oder jene graue Farbe, welche ihm durch das Trocknen im Rauche mitgeteilt wird. Das sp. Gew. schwankt bei den verschiedenen Sorten von 0.920 bis 0.962. Seine ausgezeichnetste Eigenschaft, die Elasticität, verliert das Kautschuk bei einigen Graden unter Null, nimmt sie aber bei Temperaturerhöhung wieder vollständig an.

Frische Schnittflächen haften bei gewöhnlicher und etwas erhöhter Temperatur fest aneinander, nicht aber unter Null; erweicht ist das Kautschuk immerhin nicht nach Art der Gutta Percha knetbar.

Beim Kochen mit Wasser schwillt es auf, wird kleberig und nimmt, namentlich bei langem Verweilen selbst in kaltem Wasser, davon bis 20 pC auf, ohne jedoch selbst vom Wasser gelöst zu werden. Bei ungefähr 125° beginnt das Kautschuk unter Zersetzung zu schmelzen und bleibt nach dem Erkalten schmierig; stärker erhitzt, entwickelt es unangenehm riechende Producte und verbrennt an der Luft mit russender, heller Flamme.

In flüssigen Kohlenwasserstoffen und Alcoholen, in Äther und anderen Derivaten des Äthylalcohols schwillt das Kautschuk beträchtlich an und löst sich zum Teil. Am besten vermögen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und diejenigen Kohlenwasser-

stoffe zu wirken, welche bei Erhitzung des Kautschuks selbst erhalten werden. Doch geht nur ein Teil in wirkliche Lösung, in welcher der Rest, sehr stark gequollen, sich alsdann gut verteilen lässt.

Kautschuk nimmt langsam Sauerstoff auf, wird zuletzt spröde und nach jahrelangem Liegen in sehr dünner Schicht löslich in Alkalien und Weingeist.

Bei der trockenen Destillation liefert das Kautschuk neben geringen Mengen Kohlenoxyd und Sumpfgas hauptsächlich flüssige Kohlenwasserstoffe, welche je nach dem Siedepuncte als *Isoprēn*, *Kautschin*, *Heveēn* unterschieden werden. Sie sind procentisch gleich zusammengesetzt, wie das Kautschuk selbst. Dem bei der Rectification der Rohproducte schon von 34° an übergehenden Isoprēn kommt die Formel C^5H^8 zu; auf 250° bis 270° erhitzt, verwandelt es sich bald in bei 180° siedendes Diisoprēn oder Cautschin, $C^{10}H^{16}$, welches sich genau so verhält, wie das Terpēn aus Wurmsamen (Cinēn) und Cajuputöl (II., S. 385). Man erhält das Kautschin auch aus den genannten Rohproducten, wenn man sie mit Wasserdampf der Destillation unterwirft. Es liefert, mit Ätheralcohol verdünnt, auf Zusatz von Brom weisse, bei 126° schmelzende Nadeln, $C^{10}H^{16}Br^4$, wie die eben genannten anderen Terpēne. Ebenso stimmen die aus dem Cautschin zu gewinnenden Krystalle $C^{10}H^{16}(OH^2)^2$ in jeder Hinsicht mit dem bei Terpenthinöl (§ 271, S. 396) genannten Terpin überein. Die als Heveēn bezeichneten, bei ungefähr 260° destillirenden Kohlenwasserstoffe scheinen hauptsächlich der Formel $C^{15}H^{24}$ zu entsprechen.

Die in den Grosshandel gelangenden Kautschuksorten zeigen in ihrem chemischen Verhalten keine Unterschiede, doch gibt es weniger geschätzte Sorten, welche sich mehr der Gutta Percha nähern.

Durch Aufnahme von Schwefel *(Vulcanisiren)* wird das Kautschuk viel widerstandsfähiger und je nach der Grösse des Zusatzes zu vielen Verwendungen bei weitem brauchbarer, als die unveränderte Substanz; es bleibt dann auch in der Kälte noch elastisch. Der Schwefel kann zwar eingeführt

werden, indem das durch Lösungsmittel aufgequollene Kautschuk mit 7 bis 10 pC Schwefel zusammengeknetet gespannten Wasserdämpfen bei 130° bis 150° ausgesetzt wird, weit vollkommener aber, wenn man aus Kautschuk gefertigte Gegenstände in heisse Schwefelkaliumlösung oder in Schwefellösung taucht, welche z. B. vermittelst Chlorschwefels (S^2Cl^2) hergestellt wird. Statt derselben dient auch eine Mischung des letzteren mit 40 Teilen Schwefelkohlenstoff oder Petroleum, auch wird den Lösungen nicht selten Schwefelantimon zugesetzt. Bei hohem, z. B. 30 pC übersteigendem Schwefelgehalte wird das Kautschuk hornartig (Ebonit, hornisirtes Kautschuk, Hartgummi), fast schwarz und sehr widerstandsfähig. Das Vulcanisiren kann nur an schon fertigen Gegenständen vorgenommen werden, da sich Stücke geschwefelten Kautschuks nicht vereinigen lassen. Nicht sehr sorgfältig vulcanisirtes Kautschuk wird nach einiger Zeit sauer und brüchig, gibt Schwefelwasserstoff aus, oder bedeckt sich mit ausgeschiedenem Schwefel. Bisweilen ist es auch arsenhaltig, was sich erkennen lässt, wenn man das Kautschuk mit einer reichlichen Menge Schwefelsäure (1.88 sp. Gew.), Wasser und Kochsalz destillirt, welche man zu gleichen Teilen verwendet. Das Destillat, welches wenigstens soviel betragen muss, als das zugesetzte Wasser, enthält dann arsenige Säure.

Der *Schwefelgehalt* des Kautschuks wird *bestimmt*, indem man 1 Teil der zerschnittenen Ware mit einem Gemenge von 4 Teilen Natriumcarbonat (CO^3Na^2) und 24 Teilen Kupferoxyd vorsichtig verbrennt. Den Glührückstand nimmt man mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure auf, dampft zur Trockene ein, um namentlich auch das Antimon (als Antimonsäure) unlöslich zu machen, löst das Natriumsulfat in viel Wasser auf und bestimmt darin die Schwefelsäure, indem man den etwaigen Sulfatgehalt der Soda in Abzug bringt. Der gesamte Schwefelgehalt des Kautschuks wird bei diesem Verfahren in Sulfat übergeführt.

Geschichte. In Indien, Mexico und Südamerica waren die Eingeborenen mit der Benutzung des Kautschuks wohl schon

lange bekannt. Das Product der Hevea guianensis (Siphonia elastica) ist zuerst 1751 durch den französischen Academiker CHARLES MARIE DE LA CONDAMINE nach Europa gebracht worden. Es war schon 1770 zur Tilgung von Bleistiftstrichen in England zu haben, 1779 in Deutschland der auffallenden Elasticität halber als „*Federharz*“ bekannt. HUMBOLDT war im Jahre 1800 bei den Eingeborenen am Atabapo, im oberen Gebiete des Orinoco, Zeuge der Gewinnung des Kautschuks, dessen man sich dort zu Stöpseln bediente.

Den ersten Anstoss zu der grossartigen Ausbildung der Kautschukindustrie gab die Entdeckung MACINTOSH's (1823), dass das Kautschuk in Steinkohlenöl löslich ist. 1832 bemerkte LÜDERSDORF in Berlin das merkwürdige Verhalten des Kautschuks zum Schwefel. Dieses wurde weiter verwertet unter dem Namen des Vulcanisirens (1839) und des Hornisirens (1852) durch den Americaner GOODYEAR. THOMAS HANCOCK bildete in England seit 1843 das Vulcanisiren vermittelst geschmolzenen Schwefels aus, statt dessen 1846 durch PARKES ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel eingeführt wurde.

XLI. Alcaloïde.

§ 305. Übersicht.

In vielen Pflanzen kommen Verbindungen vor, welche nach Art des Ammoniaks ohne Wasserbildung mit Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren zusammentreten und so zum Teil sehr gut krystallisirende, beständige Salze liefern. Mit Recht werden daher jene Körper als *Alcaloïde* bezeichnet, um so mehr, als auch viele derselben in wässeriger oder weingeistiger Lösung den roten Lackmusfarbstoff in blau überführen. Auch manchen künstlichen Farbstoffen gegenüber verhalten sich die Alcaloïde so, wie die anorganischen Alkalien, doch wirkt die Mehrzahl

der Alcaloïde nicht auf Phenolphtaleïn (siehe aber Atropin, § 324). Viele Alcaloïde sind imstande, die Säuren vollständig zu neutralisiren.

Pflanzen der allerverschiedensten Familien enthalten Alcaloïde, doch sind z. B. in Algen, Flechten, Mosen, Farnen noch keine getroffen worden, wohl aber in Pilzen, auch im Kraute von Lycopodium complanatum L. und tropischer Arten, sowie in den Sporen von L. clavatum L.

Die grosse Abteilung der Monocotyledonen hat bis jetzt nur das Veratrin und die mit ihm verwandten Basen aufzuweisen. Ebenso ist in der sehr zahlreichen Familie der Compositae kaum ein einziges Alcaloïd getroffen worden (Achilleïn).

In der Regel beträgt die Menge der Alcaloïde nur wenige Procente des betreffenden Pflanzenteiles, oft nur Bruchteile eines Zehntausendstels. Die bezüglichen Angaben bei Chinin (§ 335) und bei Morphin (§ 306) stellen wohl die grössten Alcaloïdmengen des Pflanzenreiches vor; indessen handelt es sich bei Morphin nicht um ein Pflanzenorgan.

In den meisten Fällen sind die Alcaloïde in den Pflanzen in Form von Salzen abgelagert, von denen einzelne, wie z. B. die meisten Tannate, in Wasser nicht leicht löslich sind. Zur Darstellung der Alcaloïde wird daher häufig verdünnte Säure angewendet, bisweilen auch umgekehrt das Alcaloïd durch Kalk oder Magnesia abgeschieden und mit Äther, Chloroform oder Weingeist aufgelöst.

Viele Alcaloïde sind gut krystallisirbar, nur wenige amorph (Pilocarpin, Jaborin). Die grosse Mehrzahl der in der Natur vorkommenden Alcaloïde ist fest, nicht unzersetzt schmelzbar und nicht flüchtig; doch lassen sich manche der festen Alcaloïde in geringster Menge auf kürzeste Entfernung sublimiren, ohne Zersetzung zu erleiden.

Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und destillirbar sind folgende: Capsicin, *Coniin*, Hygrin (§ 332), Sophorin (aus Samen der Sophera speciosa), Pelletierin und Methylpelletierin aus der Granatrinde, ein Alcaloïd aus Hopfen, das Lobelin, *Nicotin*, Sparteïn (aus *Sarothamnus vulgaris* Wimm.).

Flüssige, ohne Zersetzung destillirbare Basen sind künstlich in grosser Zahl dargestellt worden.

Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind in allen Alcaloïden enthalten, Sauerstoff in den in fester Form dargestellten; nur das *Aribin*, $N^4C^{28}H^{20}$ (Rinde der Arariba rubra MARTIUS, Rubiaceae) und das *Wrightin*, $NC^{11}H^{18}$ (Conessi-Rinde, Wrightia antidysenterica ROB. BROWN, Apocynaceae) sind Beispiele von festen, nicht sauerstoffhaltigen Basen.

Unter den flüssigen Alcaloïden sind Coniin und Nicotin frei von Sauerstoff. Die in der Natur vorkommenden Alcaloïde nehmen Alkyle auf und bilden damit Ammoniumbasen oder Nitrilbasen. Caffeïn, Narcotin, Piperin, welche auch wohl noch zu den Alcaloïden gezählt zu werden pflegen, nehmen keine Alkyle auf und gehen auch mit Säuren, ohne sie zu neutralisiren, nur so lose Verbindungen ein, dass jene drei auch nicht einmal alcalisch reagirenden Körper nicht als eigentliche Alcaloïde gelten können; an der Grenze steht das Berberin.

Die meisten Alcaloïde besitzen sehr bedeutende physiologische Wirksamkeit.

In geeigneten Lösungen, sei es in freiem Zustande, sei es in Form von Salzen, vermag die Mehrzahl der Alcaloïde die Polarisationsebene nach links zu drehen; rechts drehen Cinchonin, Chinidin (Conchinin), Coniin, Laudanosin. Das in Alcohol links drehende Narcotin dreht, in Salzsäure gelöst, rechts und die wässerigen Salzsäure-Salze der ebenfalls in Alcohol links drehenden Opiumbasen Laudanin und Papaverin drehen nicht. Ohne Wirkung auf polarisirtes Licht sind Aribin, Atropin, Berberin, Betaïn, Cryptopin, Emetin, Hydrocotarnin, Narceïn, Veratrin, sowie auch Caffeïn und Piperin.

Unter den festen Alcaloïden sind Brucin, Cocaïn, Eserin, Pilocarpin und Codeïn in Wasser ziemlich reichlich löslich, die übrigen der eigentlichen, hier genauer in Betracht kommenden festen Alcaloïde sind in Wasser von 15° nur so wenig löslich, dass 1 Teil des Alcaloïdes über 1000 Teile Wasser bedarf. Auch zu anderen Lösungsmitteln verhalten sich die in der

Natur vorkommenden Alcaloïde sehr verschieden, doch sind alle in Alcohol und Chloroform, die meisten sogar sehr reichlich löslich.

Unter den zur *Nachweisung der Alcaloïde geeigneten Reagentien* gibt es einige, welche sich in sehr ähnlicher Weise zu allen Alcaloïden verhalten. Die Gerbsäure-Verbindungen der natürlichen Alcaloïde sind z. B. in kaltem Wasser sehr schwer löslich und entstehen noch bei grosser Verdünnung in wässerigen Alcaloïden oder ihren neutralen Salzen auf Zusatz von *Gerbsäure* (im Verhältnis von 32.2 g zu 1 Liter in Wasser gelöst). Diese Niederschläge sind im Überschusse der Gerbsäure, meistens auch in anderen Säuren, sowie in Weingeist und oft schon in heissem Wasser leicht löslich. Ausnahmen bilden Pilocarpin (§ 349) und Aribin (oben Seite 349), in deren wässerigen Salzlösungen durch Gerbsäure auch in der Kälte kein Niederschlag entsteht (vergl. auch Morphin, § 309).

Sehr bezeichnend für die Alcaloïde ist ihre Neigung, mit den Haloïdverbindungen des Quecksilbers schwer lösliche Niederschläge zu bilden. Manche Alcaloïde werden schon durch Quecksilberbromid und Quecksilberchlorid, in gesättigten wässerigen Lösungen, gefällt; noch weit reichlicher, und zwar meist krystallinisch, die Salze der Alcaloïde. Zur Darstellung dieser Verbindungen eignen sich am besten die entsprechenden, in Wasser aufgelösten *Kaliumhydrargyrate*, z. B. die Verbindung $(KBr)^2HgBr^2$ in der Concentration, dass im Liter 18 g $HgBr^2$ ($^1/_{20}$ normal) enthalten sind und $(KJ)^2HgJ^2$ im Verhältnisse von 22.7 HgJ^2 auf den Liter ($^1/_{20}$ normal). Alle hier in Betracht kommenden Alcaloïde werden durch diese Hydrargyrate gefällt, indem das Alcaloïd die Stelle des Kaliums einnimmt, doch oft wohl nicht im gleichen Atomverhältnisse. Kaliumjodhydrargyrat ist schon 1820 von WINCKLER als allgemeines Reagens auf Alcaloïde eingeführt worden; seither auch entsprechende Doppeljodide des Cadmiums und Wismuts.

Viele Alcaloïde vereinigen sich als Hydrochloride mit *Platinchlorid* zu oft schön krystallisirenden, schwer löslichen Salzen;

die betreffende Coniinverbindung jedoch ist so leicht löslich, dass sie aus wässerigem Coniinhydrochlorid nicht niederfällt.

Sehr bemerkenswert ist auch die grosse Neigung der Alcaloïde zur Vereinigung mit *Jod, Brom* und *Chlor* nach sehr manigfaltigen Verhältnissen, entweder indem sich diese Elemente einfach anlagern, oder Wasserstoff verdrängen oder als Wasserstoffsäuren eintreten. *Bromdampf, Bromwasser* (1 in 40), *Jod* (3) in Jodkalium (8, in 1200 Wasser), *Jodwasser* (1 in 4000), seltener *Chlorwasser*, dienen daher ebenfalls zur Fällung von Alcaloïden, namentlich zum Zwecke der Erkennung derselben.

Neutrales *Kaliumchromat* (1 in 10 Wasser), sowie das Dichromat ($Cr^2O^7K^2$ in 14 Wasser) fällen aus den concentrirten wässerigen Auflösungen der Salze der meisten Alcaloïde krystallisirende, gewöhnlich schwer lösliche Chromate. Aus verdünnten Alcaloïdsalzen wird jedoch durch CrO^4K^2 das freie Alcaloïd niedergeschlagen, da ja dieses Chromat alkalisch reagirt.

Durch *Trinitrophenol* (Picrinsäure), $C^6H^2(NO^2)^3OH$, gelöst in 100 Teilen Wasser, werden ebenfalls die Salze der meisten Alcaloïde, oft schon die wässerigen Lösungen der freien Basen niedergeschlagen und, selbst bei sehr viel weitergehenden Verdünnungen, auch durch *Phosphormolybdänsäure* und *Phosphorwolframsäure*.

Um die erstere darzustellen, löst man 15 g molybdänsaures Ammonium in wenig Ammoniak von 0.920 sp. Gew. auf, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und giesst diese Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach in 100 ccm Salpetersäure von 1.185 sp. Gew. Der Auflösung setzt man alsdann allmählich eine auf 50° erwärmte Lösung von Natriumphosphat (§ 73) in 6 Teilen Wasser solange zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird gesammelt, ausgewaschen, in sehr wenig Sodalösung aufgelöst, eingedampft und schwach geglüht, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Den Rückstand löst man im zehnfachen Gewichte Wasser und setzt soviel Salpetersäure zu, als eben erforderlich ist, um den

anfangs entstehenden Niederschlag in Lösung zu behalten. Da durch diese *Phosphormolybdänsäure* in den Auflösungen der Salze des Ammoniums und des Kaliums ebensogut Niederschläge entstehen, als in denjenigen der Alcaloïde (nicht in Natriumsalzen), so kann jene Säure nicht unter allen Umständen als Reagens auf die letzteren dienen. Die genannte Säure lässt sich aus ihrer wässerigen Lösung in gelben Würfeln erhalten, welche der Formel $(PO^4H^3)^2\,22\,MoO^3 + 50\,OH^2$ entsprechen.

Phosphorwolframsäure erhält man mit Hülfe des Natriumwolframates $WO^4Na^2 + 2\,OH^2$, welches man in Wasser löst, mit einer Auflösung von Natriumphosphat (§ 73) mischt und mit Salpetersäure ansäuert. Die Phosphorwolframsäure krystallisirt in farblosen Octaëdern von der Zusammensetzung $P^2O^5(OH)^{16}\,20\,WO^3$.

Die Constitution der in der Natur vorkommenden festen Alcaloïde ist noch nicht ermittelt. Die künstlich darstellbaren Basen gehören in zwei Classen, welche man als *Aminbasen* und *Ammoniumbasen* unterscheidet. Unter den ersteren sind die einfachsten:

1) Die *primären* oder *Amidbasen* sind aufzufassen als Ammoniak, worin ein Austausch von H gegen 1 Mol. Alkyl (oder eine andere Atomgruppe) stattgefunden, oder auch als Kohlenwasserstoffe, in welche eine Amidgruppe NH^2 die Stelle eines Wasserstoffatomes erhalten hat, z. B.:

vom Ammoniak leitet sich das Methylamin $N\begin{matrix}-CH^3\\-H\\-H\end{matrix}$ ab und

ebenso lässt letzteres sich zurückführen auf $CH^3.H$, Sumpfgas, nach der Formel $CH^3.NH^2$.

Amidbasen können, obwohl nicht als alleiniges Product, erhalten werden durch Einwirkung von Alkylhaloïden, besonders Jodiden, auf Ammoniak: $CH^3J + NH^3 = NH(CH^3)HJ$

Methyljodid. — Jodwasserstoffsaures Methylamin.

Letzteres, mit Natron destillirt, gibt die freie Base:

$$NCH^5HJ + NaOH = OH^2 + NaJ + NH^2(CH^3)$$

Methylamin.

Nitroverbindungen können durch Wasserstoff zu solchen Basen reducirt werden: $C^6H^5NO^2 + 6H = 2OH^2 + NH^2C^6H^5$
Nitrobenzol. Phenylamin (Anilin).

Methylamin und Phenylamin sind *Monaminbasen;* sie sättigen ein Molecül einer einbasischen Säure, im Gegensatze zu *Diaminbasen,* welche zwei Molecüle einer einbasischen oder ein Molecül einer zweibasischen Säure bedürfen, wie z. B. die Phenylendiamine $N^2H^4(C^6H^4)$.

2) *Secundäre* oder *Imidbasen* enthalten neben H zwei Mol. Alkyl, z. B.: Dimethylamin, $NH(CH^3)^2$, Methyläthylamin, $NH(CH^3.C^2H^5)$, Methylphenylamin, $NH(CH^3.C^6H^5)$. Solche Basen entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Amidbasen und Destillation mit Natron:

$$NH^2CH^3 + CH^3J = NH(CH^3)^2HJ \text{ und}$$
$$NH(CH^3)^2HJ + NaOH = OH^2 + NaJ + NH(CH^3)^2.$$

Zu den Imidbasen gehört das Coniin $NH^2C^8H^{15}$.

3) *Tertiäre Basen, Nitrilbasen,* enthalten kein ersetzbares Wasserstoffatom, sondern drei durch Stickstoff verbundene Alkyle oder andere Gruppen, z. B. Trimethylamin, $N(CH^3)^3$, Methyläthylphenylamin, $N(CH^3.C^2H^5.C^6H^5)$.

Statt der drei einwertigen Gruppen kann auch eine dreiwertige allein vorhanden sein, was vermutlich in manchen natürlichen Alcaloïden der Fall ist.

Die tertiären Basen werden aus den secundären in derselben Art erhalten, wie diese aus den Amidbasen, z. B. aus Coniin lässt sich Methylconiin, $NH(CH^3.C^8H^{15})$ darstellen.

Das Nicotin ist eine hierher gehörige Diaminbase: $N^2(C^{10}H^{14})$, worin $C^{10}H^{14}$ sechswertig erscheint.

Die künstlich darzustellenden Aminbasen der drei Arten sind flüchtig und sehr dem Ammoniak ähnlich; ihre Salzsäure-Salze geben mit Platinchlorid Verbindungen, von denen diejenigen der Nitrilbasen am leichtesten löslich sind. Die Aminbasen vereinigen sich mit Säuren, ohne dass Wasser gebildet wird.

Die *zweite Classe künstlicher Basen, die Ammoniumbasen*, gehen aus der directen Vereinigung tertiärer Basen mit Haloïdverbindungen von Alkylen hervor. Die zunächst erhaltenen Haloïdverbindungen der Ammoniumbasen können aber nicht durch Natron zerlegt werden, sondern nur durch Silberoxyd und Wasser, wodurch stark ätzende, in Wasser lösliche Hydroxylverbindungen der Ammoniumbasen entstehen, welche nicht flüchtig sind und sich nicht immer isoliren lassen.

Trimethylamin gibt mit Jodmethyl Tetramethyliumjodid (Tetramethylammoniumjodid): $N(CH^3)^3+CH^3J = N(CH^3)^4J$ und letzteres mit feuchtem Silberoxyd das entsprechende Hydroxyd:

$$2\,N(CH^3)^4\,J + Ag^2\,O + OH^2 = 2\,Ag\,J + 2\,N(CH^3)^4\,OH$$

Tetramethyliumhydroxyd.

Dieses vereinigt sich mit Säuren unter Wasserbildung zu Salzen:

$$N(CH^3)^4\,OH + H\,Cl = OH^2 + N(CH^3)^4\,Cl \text{ und}$$

$$2\,N(CH^3)^4\,OH + SO^4\,H^2 = 2\,OH^2 + SO^4\,2\,N(CH^3)^4.$$

Bei der Behandlung der meisten in der Natur vorkommenden Alcaloïde mit Alkylhaloïdverbindungen treten Ammoniumbasen auf, z. B.: $N^2\,C^{10}\,H^{14} + 2\,CH^3\,J = N^2\,C^{10}\,H^{14}\,(CH^3)^2\,J^2$

Nicotin. Jodmethyl, Methylnicotiniumjodid.

Aus dem Jodid lässt sich durch feuchtes Silberoxyd die Hydroxylbase abscheiden: $N^2\,C^{10}\,H^{14}\,(CH^3)^2\,J^2 + Ag^2\,O + OH^2 = 2\,Ag\,J + N^2\,C^{10}\,H^{14}\,(CH^3)^2\,(OH)^2$

Methylnicotiniumhydroxyd.

Diese Base zeigt in ihrer wässerigen Lösung die grösste Ähnlichkeit mit Natron, sie ist geruchlos, schlägt aus Alaun Thonerde nieder und löst sie im Überschusse wieder auf, zieht Kohlensäure an, wird durch Tannin nicht gefällt. Trotz dieser so sehr ausgeprägten basischen Eigenschaften zerfällt das Methylnicotiniumhydrat beim Abdampfen der Auflösung.

Ähnlich verhalten sich auch die festen Alcaloïde. Das Methylstrychniniumhydroxyd (Seite 519) z. B. krystallisirt sehr gut und ist in Wasser leicht löslich; es zeigt übrigens nicht bedeutende Giftwirkungen und schmeckt nicht bitter.

Da man durch Behandlung der natürlichen festen Alcaloïde derartige Ammoniumbasen und nicht erst Aminbasen erhält,

so ist anzunehmen, dass manche der ersteren nach Art der Nitrilbasen zusammengesetzt seien.

Geschichte. Aus der sehr zahlreichen Classe der in ihrem Aufbau ausserordentlich verschiedenartigen Alcaloïde ist zuerst das Morphin (§ 312, S. 498) entdeckt worden; die Bezeichnung Alcaloïd wurde bei Gelegenheit des Veratrins eingeführt (§ 323). 1822 war der Stickstoffgehalt mancher Alcaloïde bekannt und wurde 1823 für eine Anzahl derselben durch DUMAS und PELLETIER genau bestimmt. Doch erkannte man erst später (vergl. bei Morphin § 312, S. 499), dass alle Alcaloïde Stickstoff enthalten.

Die Darstellung künstlicher, vom Ammoniak abstammender Basen wurde seit 1849 von WÜRTZ, sowie von A. W. HOFMANN entdeckt.

XLII. Im Pflanzenreiche vorkommende Alcaloïde und Derivate derselben.

§ 306. Morphin.

Vorkommen. Das Morphin, ein niemals fehlender Bestandteil des Opiums, kommt nur im Mohn vor und ist in ersterem fast immer in reichlicherer Menge vorhanden, als alle übrigen Alcaloïde, von denen das Morphin begleitet zu sein pflegt. Nur das in Bengalen, Malwa und China erzeugte Opium, welches nicht in den europäischen Handel gelangt, enthält oft mehr Narcotin als Morphin. Das allein officinelle Opium aus Kleinasien liefert durchschnittlich, auf trockene Ware bezogen, 12 bis 15 pC Morphin; höherer Gehalt ist nicht selten, und in Europa gewonnenes Opium zeigte schon 22 pC. Kleinasiatische Ware mit weniger als 10 pC Morphin ist als gefälscht zu betrachten. Vom Narcotin abgesehen, welches auf ungefähr 10 pC ansteigen kann, beträgt der Gehalt des Opiums an jeder

einzelnen der übrigen darin beobachteten Basen weniger als 1 pC; die Darstellung der letzteren ist daher nur da ausführbar, wo sehr grosse Mengen von Mutterlaugen und Rückständen zu Gebote stehen.

Das Morphin ist als Sulfat, zum Teil auch wohl als Meconsäure-Salz im Opium vorhanden; beide Salze sind in kaltem Wasser und in Weingeist reichlich löslich. Die zur Sättigung von 20 Teilen Morphin nötige Menge SO^4H^2 beträgt nur 3.44 Teile, eine Quantität, welche sich wohl immer im Opium findet.

Das Narcotin, welchem eigentlich basische Eigenschaften abgehen, ist in freiem Zustande im Opium vorhanden und geht nur sehr spärlich in Wasser über.

Darstellung. Man gewinnt das Morphin aus dem wässerigen Opiumauszuge, indem man es mit Natriumcarbonat fällt, wobei sich Ammoniak entwickelt. Der Niederschlag nimmt nach einem Tage körnige Beschaffenheit an und kann durch Beseitigung der Mutterlauge und Abwaschen mit kaltem Wasser und verdünntem Weingeist schon bedeutend gereinigt werden. Das rohe Alcaloïd wird hierauf in Essigsäure gelöst, wovon man nur so wenig zusetzt, dass die Flüssigkeit kaum Lackmus rötet; dadurch bleibt die geringe Menge Narcotin, welche sich dem Morphin beimengen konnte, grösstenteils ungelöst. Das essigsaure Morphin wird durch Tierkohle entfärbt, mit Ammoniak wieder gefällt und schliesslich die Base aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Bei der Fällung ist ein Überschuss von Ammoniak zu vermeiden, weil das Morphin dadurch braun wird. Hat man nicht genügend entfärbte Lösungen zu verarbeiten, so fallen die ersten, auf Zusatz von nur wenig Ammoniak entstehenden Niederschläge sehr dunkel aus, die folgenden dagegen viel reiner, so dass sich geteilte Fällung oft sehr vorteilhaft erweist.

Eine zweite Methode der Darstellung des Morphins beruht auf seiner Löslichkeit in wässerigen Alkalien. 10 Teile Opium werden dreimal mit je 30 Teilen Wasser ausgekocht und gepresst. Die auf 45 Teile eingedampfte Flüssigkeit kocht man

mit 3 Teilen Kalk, gelöscht mit 20 Teilen Wasser, presst ab und kocht den Kalk noch zweimal mit je 25 Teilen Wasser aus. Die sämtlichen Flüssigkeiten werden hierauf colirt, auf 20 Teile eingeengt, filtrirt und mit 1 Teil Salmiak aufgekocht, wobei Ammoniak entweicht:

$$Ca(OH)^2 + 2\,NH^4Cl = 2\,OH^2 + CaCl^2 + 2\,NH^3.$$

Das Chlorcalcium vermag nicht das Morphin in Auflösung zu behalten; bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit krystallisirt letzteres bald in braunen Körnern aus, vollständig wenn man das Ammoniak durch gelinde Erwärmung beseitigt.

Das Morphin ist durch Wiederholung der Behandlung mit Kalk und zuletzt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste zu reinigen.

Bei der Darstellung des Morphins vermittelst Kalkmilch gehen weder Narcotin noch Meconsäure mit in Lösung und ebenso bleiben grössere Mengen der färbenden Stoffe zurück, welche von reinem Wasser aufgenommen werden.

Man wird wohl annehmen dürfen, dass alljährlich mehr als 2000 kg Morphin verbraucht werden.

§ 307. *Bestimmung des Morphins im Opium.*

8 g lufttrockenes Opiumpulver werden auf einem glatten Filtrum von 80 mm Durchmesser nach und nach mit 25 ccm (18 g) reinen Äthers ausgewaschen, indem man den Trichter gut bedeckt hält. Man klopft an denselben, bis keine Flüssigkeit mehr abfliesst, trocknet den Trichter samt Inhalt an einer mässig warmen Stelle und gibt alsdann das in dieser Weise von Narcotin, Kautschuk und Wachs gereinigte Opium in ein Kölbchen, in welchem man es mit 80 g Wasser von 15° wiederholt kräftig schüttelt. Nach einem halben Tage filtrire man mit Hülfe des zuerst gebrauchten Filtrums 42.5 g des wässerigen Opiumauszuges in ein Kölbchen von genau zu bemerkendem Gewichte und füge bei: 12 g Weingeist (0.830 sp. Gew.), 10 g Äther, 1 g Ammoniak (0.960 sp. Gew.). Hierauf

lasse man die Mischung unter gelegentlichem Umschütteln bei 12° bis 15° stehen. Nach 24 Stunden befeuchte man ein Filtrum von 80 mm Durchmesser mit Äther, giesse auf das gut zu bedeckende Filtrum zunächst die Ätherschicht aus dem Kölbchen und schüttele den darin gelassenen Inhalt des letzteren kräftig mit 10 g Äther durch, welche man wieder auf das Filtrum giesst. Ist derselbe abgeflossen, so bringt man den Inhalt des Kölbchens auf das Filtrum und wäscht die Morphin-Krystalle zweimal mit einer Mischung von je 2 g verdünnten Weingeistes (0.894 sp. Gew.), 2 g Wasser und 2 g Äther ab, trocknet dieselben in gelinder Wärme, zuletzt bei 100° und wägt sie in dem ebenfalls, samt den wenigen darin gebliebenen Krystallen bei 100° getrockneten Kölbchen. Das auf diese Art gewonnene Morphin, der Formel B. entsprechend, ist zu berechnen als von 4 g Opium, nämlich der Hälfte der zur Prüfung abgewogenen Menge, herrührend.

§ 308.

Zusammensetzung.

A. Bei 120° getrocknetes Morphin:

17 C	204	71.58
19 H	19	6.67
N	14	4.91
3 O	48	16.84
$C^{17}H^{19}NO^3$	285	100.00

B. Bei 15° bis 100° getrocknete Krystalle:

Morphin	285	94.06
OH^2	18	5.94
	303	100.00

Eigenschaften. Das wasserhaltige Morphin tritt in kurzen Prismen des rhombischen Systemes auf, welche nicht selten linkshemiëdrische Flächen darbieten. Sp. Gew. 1.216. Bei 100° verändern sich die Krystalle nicht, sondern geben erst bei 120° das Wasser ab, indem sie ihre Durchsichtigkeit verlieren. Bei weiterer vorsichtiger Erwärmung schmelzen dieselben ohne Zersetzung und erstarren nach dem Erkalten krystallinisch. Höher als 200° erhitzt, färbt sich das Morphin purpurn, dann schwarz.

Wässerige Lösung desselben, noch mehr die weingeistige, schmeckt deutlich bitter und bläut den Lackmusfarbstoff, ver-

mag aber nicht die wässerige Lösung des Phenolphtaleïns rot zu färben.

Die alcoholische Lösung der Base, sowie auch Auflösungen der Morphinsalze, drehen die Polarisationsebene stark nach links.

1 Teil Morphin löst sich bei 20° in 5000 Teilen Wasser; bei 100° schon in 500 Teilen, ohne beim Erkalten sofort den Überschuss wieder abzugeben.

Unter höherem Drucke steigert sich das Lösungsvermögen des Wassers sehr stark; erhitzt man Morphin mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 150°, so findet man die Wandungen nach dem Erkalten mit grossen Krystallen des Alcaloïdes besetzt; bei noch weiterer Erhitzung färbt sich die Lösung, etwa von 170° an, schön rot, indem sich darin ein fein zerteilter roter Körper zeigt, der in der Ruhe zu Boden sinkt. Schüttelt man die Lösung mit Chloroform, so färbt sich dieses grün; an der Luft bräunt sich die Flüssigkeit sehr rasch, lässt Morphin fallen und gibt beim Verdunsten einen grünlich braunen Rückstand, welcher nicht mehr die Reactionen des Morphins, aber auch nicht das Verhalten des Apomorphins zeigt.

1 Teil Morphin wird bei 17° aufgenommen von 100 Teilen Weingeist (0.833 sp. Gew.), von 36 Teilen siedenden Weingeistes und 18 Teilen siedenden absoluten Alcohols. Die Lösung in kaltem absolutem Alcohole, ungefähr $^1/_{60}$ Morphin enthaltend, wird durch Wasser nicht gefällt. Schüttelt man die wässerige Auflösung von Morphinsalzen mit Äther und Soda, so geht eine geringe Menge der Base in ersteren über, krystallisirt aber sehr bald wieder heraus.

Von ätzenden Alcalien abgesehen, fehlt es an Flüssigkeiten, welche reichliche Mengen Morphin aufzunehmen imstande wären; selbst von Amylalcohol sind ungefähr 100 Teile auf 1 Teil Morphin erforderlich. Es verhält sich übrigens in jener Hinsicht sehr verschieden, je nachdem man versucht, es in trockener, krystallisirter Form oder frisch aus seinen Salzen, z. B. durch Natriumcarbonat abgeschieden,

aufzulösen. Unter den letzteren Umständen geht die Base reichlicher in Lösung.

93 Teile Ammoniak von 0.960 sp. Gew. lösen bei 15° 1 Teil Morphin; von Kalkwasser, welches bei 15° gesättigt wurde, genügen schon 70 Teile, doch erfolgt die Auflösung nur langsam. In Barytwasser, Natronlauge, Kalilauge ist das Morphin viel reichlicher löslich. Wenn man diese mit einem Überschusse des Alcaloïdes hergestellten Auflösungen bei Luftabschluss eindampft, so lassen sich die betreffenden Verbindungen in Krystallen gewinnen, z. B. $(C^{17}H^{19}NO^3)^2Ca(OH)^2$ und $C^{17}H^{19}NO^3KOH + 2OH^2$.

Diese Verbindungen, besonders ihre Lösungen, werden an der Luft bald braun. Das Morphin nimmt nämlich unter diesen Umständen Sauerstoff auf, wie es sich überhaupt in Berührung mit vielen Reagentien als ein oxydationsfähiger, kräftig reducirender Körper erweist. Sehr gewöhnlich entsteht hierbei das schwer lösliche *Oxydimorphin* (§ 311), so z. B. schon, wenn ein Morphinsalz, in Wasser gelöst, mit soviel Ammoniak versetzt wird, dass wieder Klärung eintritt; im Laufe einiger Tage scheidet sich Oxydimorphin (Pseudomorphin) aus.

§ 309.

Reactionen des Morphins. Löst man ein Körnchen *Ferridcyankalium* in wenig *Eisenchloridlösung* (1.28 sp. Gew.) und bringt ein Tröpfchen der braunen Mischung mit heiss gesättigter, wieder erkalteter wässeriger Morphinlösung in Berührung, so wird sie blau und lässt beim Stehen einen blauen Niederschlag fallen. Das Alcaloïd besitzt ein so kräftiges Reductionsvermögen, dass Ferrochlorid (Eisenchlorür) sowohl, als Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz, Ferrocyankalium) entstehen, wodurch die Bildung von Berlinerblau und von Turnbull's Blau (sofern dieses in der That etwas anderes ist als Berlinerblau) hervorgerufen wird. Dieser reichliche blaue Absatz tritt selbst dann noch deutlich auf, wenn die heiss gesättigte, nach der Abkühlung filtrirte Morphinlösung mit dem neunfachen

Gewichte Wasser verdünnt war, besonders wenn man sie nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure in gelinder Wärme stehen lässt. Dass sich die Auflösungen von Morphinsalzen ebenso verhalten, versteht sich. Es empfiehlt sich, die Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid für diese Reaction frisch zu bereiten, denn bei wochenlangem Stehen, rascher im Sonnenscheine, entsteht in dem Reagens auch *ohne Mitwirkung von Morphin* jener blaue Niederschlag, weil allmählich ein wenig Ferrichlorid zu Ferrochlorid und anderseits auch wohl Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium reducirt wird, was durch das Morphin augenblicklich erfolgt, indem aus letzterem Oxydimorphin entsteht.

Morphin oder Morphinsalze, die man mit *Chlorwasser* schüttelt, geben eine schwach aber deutlich gelbe Lösung und ebenso wird heiss gesättigte, wässerige Morphinlösung, auf welche man nach dem Erkalten Chlorwasser fliessen lässt, sehr schwach gelb grünlich; diese Färbung ist unverkennbar, wenn das Chlorwasser selbst damit verglichen wird. Tropft man Ammoniak auf die mit Chlorwasser gemischte Morphinlösung, so nimmt sie eine deutliche rote Färbung an, welche bald in braun übergeht. Beständiger ist die rote Farbe der Auflösung des Morphins, die man erhält, indem man z. B. 1 Teil des letzteren mit 2 Teilen Calciumhydroxyd und 50 Teilen Wasser zusammenschüttelt, nach einer Stunde filtrirt und nun Chlorwasser an die Oberfläche der Lösung fliessen lässt. Die Kalklösung des Morphins nimmt dieselbe rote Farbe auch an, wenn man ihr *Ferrichlorid* zusetzt und das niederfallende Hydroxyd abfiltrirt. Nimmt man bei diesem Versuche zu viel der Kalklösung, so erhält man ein farbloses Filtrat; erreicht man genau den Neutralisationspunct, so wird die Flüssigkeit blau, bei Überschuss von Eisenchlorid grün und endlich braun.

Durch *Quecksilberbromid* oder *Sublimatlösung* wird wässerige Morphinlösung nicht gefällt (Unterschied von Codeïn), wohl aber entsteht auf Zusatz von Sublimat zu mässig concentrirten Auflösungen der Morphinsalze ein dichter, krystallinischer Niederschlag $C^{17}H^{19}NO^3HCl + 2HgCl^2$.

Jodlösung und *Kaliumquecksilberjodid* erzeugen Trübung in wässeriger Morphinlösung. *Jodsäure*, welche man mit wässeriger Morphinlösung schüttelt, wird (vielleicht folgendermassen?) zerlegt: $3\,JO^3H = OH^2 + 8\,O + HJ + 2\,J$.

Ein Teil des Alcaloïdes verbindet sich mit dem Jodwasserstoff, ein anderer oxydirt sich und gleichzeitig wird Jod abgeschieden, welches einen Tropfen Schwefelkohlenstoff, den man zugibt, violett färbt. Die vom Schwefelkohlenstoffe abgegossene Flüssigkeit nimmt auf Zusatz der geringsten Spur Ammoniak dunkelbraune Farbe an, wie alle Lösungen, welche oxydirtes Morphin enthalten. Salzsäure verhindert diese Reaction, kann jedoch durch Zusatz von Natriumacetat unschädlich gemacht werden.

Alle diese Reactionen treten in mässig verdünnten Auflösungen von Morphinsalzen stärker ein, als in der wässerigen Lösung des freien Alcaloïdes. Die Reactionen beruhen auf reducirenden Wirkungen und es versteht sich, dass auch andere oxydationsfähige Körper sich zu jener Mischung von rotem Blutlaugensalze und Eisenchlorid, zu Chlorwasser oder zu Jodsäure ähnlich verhalten, wie das Morphin. Doch ist dieses bei keinem anderen der hier in Betracht kommenden Alcaloïde der Fall.

Festes Morphin und seine Salze, sowie mässig verdünnte Auflösungen der letzteren werden durch *Salpetersäure* (1.20 sp. Gew.) anfangs gelb, dann rot gefärbt; die Farbe verblasst ziemlich langsam und wird weder durch Zinnchlorür, noch durch Schwefelammonium (siehe Brucin) in violett übergeführt. Salpetersäure von 1.42 sp. Gew. gibt mit Morphin nicht Nitroverbindungen, sondern Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte, z. B. die amorphe Säure $C^{10}H^9NO^9$.

Von der zehnfachen Menge kalter *Schwefelsäure* (1.845 sp. Gew.) wird das Morphin sehr langsam und ohne Färbung aufgenommen, wenn man sorgfältig abkühlt. Verdünnt man die Lösung nach einigen Tagen mit Wasser, so scheidet sich weisses Oxydimorphinsulfat ab. Lässt man jedoch die Schwefel-

säure-Lösung monatelang stehen, so wird sie dunkel grün und zuletzt blau, auf Zusatz von Salpetersäure oder Chlorwasser rot. Beim Verdünnen mit Wasser wird eine solche Schwefelsäure-Lösung schön blau, ohne sich zu trüben; sättigt man die klare Lösung mit Ammoniak, so wird sie rötlich grün.

Wenn man zu 5 ccm Schwefelsäure 1 Tropfen Salpetersäure (1.20) gibt und Morphin oder ein Morphinsalz darauf streut, so nimmt die Säure schwarzbraune Farbe an. Sehr zweckmässig wird dieser Versuch ausgeführt, indem man officinelles *Wismutnitrat* auf einer Porzellanplatte mit der Säure zerreibt und das Morphin auf den Brei legt; die geringe Menge Salpetersäure, welche das *Wismutsalz* mitbringt, genügt zur Schwärzung, doch tritt die durch Salpetersäure allein hervorzurufende rote Farbe ein, sobald das Wismutpräparat ungebührlich reich an Säure ist.

Zerreibt man ein wenig Morphin oder ein Morphinsalz mit *Schwefelsäure und streut einige Körnchen* gepulverten *Zucker*, ungefähr halb soviel, als das Morphin betragen hatte, auf das Gemisch, so nimmt es nach einer Viertelstunde oder früher zarte Rosafarbe an, welche nur langsam verschwindet. Dieselbe Farbe wird auch, obwohl weniger leicht durch Morphin auf Baumwolle oder einem Streifen Filtrirpapier hervorgerufen, welche zuvor mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet waren.

Unter der Mitwirkung concentrirter Schwefelsäure äussert das Morphin auffallendes Reductionsvermögen, z. B. auf Silberoxyd, die Säuren des *Molybdäns, Titans,* Vanads, Wolframs und Zinns. Zerreibt man Silbersalze oder Silberoxyd mit Schwefelsäure (1.840 sp. Gew.) und lässt ein Tröpfchen wässeriger Auflösung eines Morphinsalzes darauf fliessen, so umgibt es sich mit einer braunschwarzen Zone, welche man sogar mit Chlorsilber und Silbernitrat hervorrufen kann. Stellt man Lösungen der oben aufgezählten Metallsäuren in heisser Schwefelsäure her und lässt auf die erkalteten Flüssigkeiten Morphinlösung fliessen, so treten verschiedene Färbungen ein,

welche bei der *Titansäure* und der *Molybdänsäure* soweit gehen, dass sie noch sehr deutlich erscheinen, wenn auch nur die wässerige Auflösung des Alcaloïdes selbst aufgegossen wird. Titansäure bewirkt eine rotbraune, Molybdänsäure eine sehr bezeichnende, anfangs violette, dann schön blaue Färbung („FRÖHDE's *Reaction*").

Jene Reactionen treten zum Teil noch besser ein, wenn man umgekehrt Morphin oder Morphinsalze in concentrirter Schwefelsäure löst und jene Oxyde oder die Metallsäuren oder Salze derselben (auch Chromate und Permanganate) auf die Morphinlösung streut, oder ebenfalls Lösungen der Metallsäuren in concentrirter Schwefelsäure hinzutreten lässt. Am empfindlichsten sind Molybdänsäure und besonders Titansäure; die blaue Farbe des Molybdän-Molybdates $Mo^2(OH)^4$ entwickelt sich (nach violett) in wenigen Minuten, die durch Titansäure hervorgerufene braunrote bis violette, sehr intensive Färbung des Sesquititanisulfates $S^8O^{12}Ti^2$ aber augenblicklich. Eine *Auflösung von Titansäure in concentrirter Schwefelsäure ist eines der empfindlichsten Reagentien auf Morphin.* Oxydimorphin und Apomorphin wirken ebenso energisch und ähnlich auf Titansäure und die übrigen eben aufgeführten Oxyde der Schwermetalle.

Diese farbigen Reactionen des Morphins sind Reductionswirkungen; sie können ausbleiben, wenn das Alcaloïd von noch anderen reducirenden Körpern begleitet ist. Anderseits können Erscheinungen, wie die eben als Reactionen des Morphins aufgezählten, auch wohl von anderen organischen und anorganischen oxydationsfähigen Substanzen hervorgerufen werden. Die gedachten Reactionen sind also im einzelnen nicht unbedingt beweisend für die Gegenwart des Morphins, aber kein Alcaloïd mit Ausnahme des Codeïns und der Derivate desselben und des Morphins, verhält sich im ganzen auch nur annähernd ähnlich.

Durch festes Morphin, nicht durch seine wässerige Lösung, wird aus Auflösungen von Ferrisalzen, welche keine oder nur sehr wenig freie Säure enthalten, allmählich Ferrihydroxyd abgeschieden; die von diesem und dem überschüssigen

Morphin abfiltrirte Flüssigkeit ist schön blau und bleibt einige Tage so; sie enthält Ferrosalz. Morphinsalze färben sich ebenso, wenn sie in fester Form oder in neutralen Lösungen von mehr als $^1/_{200}$ Morphingehalt mit verdünnter Ferrichloridflüssigkeit zusammengebracht werden, aber die Reinheit und Empfindlichkeit dieser Reaction wird durch die Gegenwart anderer Substanzen, namentlich auch freier Säuren sehr beeinträchtigt.

Wenn man Morphin mit wässeriger Ferrihydroxydlösung (Ferrum oxydatum dialysatum, § 32) digerirt, so treten diese Reactionen nicht ein.

Die Färbung des Morphins durch Ferrisalze und seine Löslichkeit in Alcalien erinnern an die *Phenole;* mit dem Pyrogallol (§ 256) z. B. hat das erstere ferner die Eigenschaft gemein, in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff aufzunehmen. Doch ist das Morphin nicht imstande, eine Sulfonsäure zu liefern wie das Phenol, Thymol u. s. w. Zwei der Wasserstoffatome des Morphins lassen sich durch Behandlung desselben mit Säureanhydriden oder Säurechloriden durch Säurereste, z. B. Acetyl CH^3CO, ersetzen und ebensogut kann man in das Morphin an Stelle von Wasserstoff 1 oder 2 Mol. eines Alcoholradicals einführen (§ 317, S. 507).

Viele Alcaloide bilden mit *Gerbsäure* sehr schwer lösliche Niederschläge, das Morphintannat aber macht eine Ausnahme, indem es sich in 600 Teilen Wasser von 20° löst. Freie Säuren nehmen das gerbsaure Morphin sehr reichlich auf; so dass in Lösungen der Morphinsalze durch Gerbsäure nur dann ein Niederschlag entsteht, wenn sie neutral und concentrirt sind. Schon eine Auflösung von salzsaurem Morphin, welche weniger als $^1/_{35}$ Morphin enthält, wird durch Gerbsäure nicht mehr getrübt.

Das Morphin ist eine Nitrilbase; in alcoholischer Lösung mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, gibt es Krystalle der dem Jodammonium vergleichbaren Verbindung $C^{17}H^{19}(C^2H^5)NO^3J$. Ihre wässerige Lösung liefert durch Digestion mit Silberoxyd nach dem Eindampfen eine ätzende, amorphe, braune Masse, Äthylmorphiniumhydroxyd.

§ 310.

Prüfung des Morphins. Die Reactionen dieses Alcaloïdes sind so auffallend, dass es leicht zu erkennen ist. Von den meisten anderen Alcaloïden unterscheidet sich das Morphin durch die Leichtigkeit, mit welcher es durch Kalkwasser aufgenommen wird; in mässig verdünnten Lösungen des Morphins entsteht überhaupt durch Kalkwasser kein Niederschag und die in concentrirteren Lösungen ausgeschiedene Base wird durch einen Überschuss von Kalkwasser (Kali, Natron oder Ammoniak) ebenfalls wieder aufgelöst. Das an sich schon in Wasser lösliche Codeïn ist ebenfalls in Kalkwasser sehr leicht löslich, aber vom Morphin durch seine Auflöslichkeit auch in anderen Flüssigkeiten (§ 308, S. 489) leicht zu unterscheiden.

§ 311. *Derivate des Morphins.*

Unter manigfaltigen Umständen wird das Morphin in *Oxydimorphin* übergeführt, so z. B. durch Ferridcyankalium (rotes Blutlaugensalz): $2\,C^{17}H^{19}NO^3 + 2\,KOH + 2\,K^3Fe(CN)^6 = 2\,OH^2 + 2\,K^4Fe(CN)^6 + C^{34}H^{36}N^2O^6$

Ferrocyankalium. Oxydimorphin.

Seiner Entstehung würde die Bezeichnung *Dehydromorphin* besser entsprechen. Um es zu gewinnen, löst man 1 Mol. Morphin in einem Überschusse warmer Normal-Kalilauge auf und fügt nach der Verdünnung mit Wasser und Abkühlung 1 Mol. Ferridcyankalium bei. Man löst demnach z. B. 15.15 g Morphin in 70 ccm Lauge auf und fügt nach Verdünnung auf 500 ccm allmählich die Auflösung von 16.5 g Ferridcyankalium in 50 ccm Wasser bei, indem man einen kräftigen Strom von Kohlendioxyd durch die Mischung führt. Das niederfallende Oxydimorphin wird anfangs wieder gelöst, scheidet sich aber bald vollständig ab. Nachdem es mit Wasser und Alcohol gewaschen ist, lässt man es trocknen und kocht es mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Sodalösung. Um das Oxydimorphin vollkommen zu reinigen, kocht man es

mit 500 ccm Wasser und gibt Salzsäure (1.15 sp. Gew.) zu, bis man eine klare Lösung erhält. Sie wird rasch abgekühlt und das Oxydimorphin mit Ammoniak niedergeschlagen. Das Filtrat kann bei langsamem Abdunsten des Ammoniaks noch Krystalle von Oxydimorphin liefern. Dergleichen erhält man auch, wenn man das zuerst entstandene Oxydimorphin in Ammoniak auflöst und die Flüssigkeit bis zur Verdampfung des Ammoniaks in gelinder Wärme stehen lässt. — Neben dem Oxydimorphin werden auch Apomorphin und Cyanwasserstoff gebildet.

Von 570 Teilen Morphin sind nach der obigen Gleichung 568 Teile Oxydimorphin zu erwarten, was in Wirklichkeit annähernd zutrifft.

Auch in nachstehender Art lässt sich dasselbe erhalten: Die Auflösung von 3 g Morphin in Essigsäure, mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, wird mit Natriumbicarbonat übersättigt. Zu der klaren Flüssigkeit gibt man nach und nach 1 g Kaliumpermanganat, gelöst in 100 ccm Wasser. Der Niederschlag wird nach einigen Stunden gesammelt und gewaschen, dann noch feucht mit Wasser übergossen, dem man etwas Ätznatron zusetzt. Das Filtrat gibt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von Oxydimorphinsulfat, welches mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst wird, worauf es nach dem Erkalten krystallisirt. Doch ist die oben angeführte Reinigung vermittelst Ammoniak vorteilhafter.

Die bei der Darstellung des Oxydimorphins erhaltenen Mutterlaugen färben sich beim Stehen an der Luft gewöhnlich grün, weil darin auch Apomorphin enthalten zu sein pflegt.

Am Lichte färbt sich das Oxydimorphin gelb, in der Wärme von 100° ab braun, ebenso seine Salze. Die Base wird nur sehr spärlich von denjenigen Flüssigkeiten aufgenommen, welche sonst zur Auflösung der Alcaloïde dienlich sind.

Dem Oxydimorphin gehen die narkotischen Wirkungen und die Bitterkeit des Morphins ab.

Das *Sulfat des Oxydimorphins*, $(C^{34}H^{36}N^2O^6)^2SO^4H^2+8OH^2$, erfordert 400 Teile Wasser von 15° und noch viel mehr verdünnte Schwefelsäure zur Lösung; noch weniger löslich ist das Chromat des Oxydimorphins.

Die wässerige Lösung des Oxydimorphinsulfates nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid amethystrote Färbung an. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird das Sulfat mit schmutzig grüner, beständiger Farbe aufgenommen; es entwickelt aber eine schön grüne Färbung, wenn man es mit kalter Schwefelsäure zerreibt und einige Körnchen Zucker darauf streut. Hierdurch *unterscheidet sich das Oxydimorphin sehr scharf vom Morphin* (§ 309, S. 493), während es sich zu Eisenchlorid und zu Jodsäure gleich verhält, wie jenes.

Das Oxydimorphin verändert Lackmus nicht; seine meist gut krystallisirbaren Verbindungen mit Säuren reagiren sauer.

Aus seinen Salzlösungen wird das Oxydimorphin durch Ätzlauge abgeschieden, aber durch den geringsten Überschuss wieder gelöst; erhitzt man diese Flüssigkeit, so trübt sie sich und wird in der Kälte wieder klar.

Das Oxydimorphin scheint übereinzustimmen mit dem 1835 durch PELLETIER in geringer Menge im Opium nachgewiesenen, aber darin wohl nicht ursprünglich vorhandenen *Pseudomorphin*, wie auch mit dem als *Oxymorphin* bezeichneten Producte der Einwirkung von Silbernitrit auf Morphin.

Geschichte. Schon im XVII. Jahrhundert wurden krystallinische Absätze aus Opiumpräparaten unter dem Namen *Magisterium Opii* beobachtet. DEROSNE beschäftigte sich seit 1803 mit derartigen Stoffen, hauptsächlich wohl Narcotin, ebenso seit 1805 SERTÜRNER. Diesem letzteren glückte nicht nur die Entdeckung des Morphins, sondern er erkannte auch seine physiologische Wirkung und nannte es demgemäs Morphium. IndemS ERTÜRNER schon 1811, aber nachdrücklicher erst im December 1816, dasselbe als „eine alcalische, salzfähige, dem Ammoniak sich zunächst anschliessende Grundlage" bezeichnete,

führte er mit aller Bestimmtheit den Begriff eines Alcaloïdes in die Chemie ein. Das Institut von Frankreich sprach ihm 1831 den MONTYON'schen Preis von 2000 Francs zu „pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes médicales".

Noch im Jahre 1820 erklärte THOMSON, das Morphin bestehe aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff; DUMAS und PELLETIER stellten 1823 die Zusammensetzung der Base fest (vergl. Seite 485).

ROBINET in Paris beobachtete 1825 die Blaufärbung, welche beim Zusammenbringen von Morphinsalzen und Eisenchlorid auftritt. Die Reduction der Jodsäure durch Morphin entdeckte SÉRULLAS 1830; das Verhalten des Chlorwassers und Ammoniaks zu Morphin prüfte 1832 ROPER in London. KIEFFER fand 1857, dass Ferridcyankalium in alcalischer Lösung bei Gegenwart von Morphin in Ferrocyankalium übergeht.

§ 312. Morphinacetat. — Morphinum aceticum.

Darstellung. 3 Teile Morphin, welche mit 15 Teilen warmen Wassers angerieben sind, werden durch Zusatz von 2 Teilen verdünnter Essigsäure (1.040 sp. Gew.) in Lösung gebracht und warm filtrirt. Gewöhnlich krystallisirt das Acetat beim Erkalten nicht sofort heraus; man lässt dann die Lösung in möglichst dünner Schicht bei höchstens 60° weiter verdunsten, aber auch unter diesen Umständen schiesst das Salz selten an, sondern bildet meistens eine übersättigte syrupdicke Auflösung, aus welcher zunächst kleine, schön entwickelte rhombische Octaëder von Morphinhydrat krystallisiren. Diese glänzenden Krystalle entstehen selbst dann, wenn die Auflösung von Anfang an sauer gehalten wurde; war sie sorgfältig neutralisirt, so bleibt doch der teilweise Zerfall des Salzes in freies Morphin und Essigsäure keineswegs aus.

Indem die übersättigte Auflösung des Morphinacetates bei

gewöhnlicher Temperatur zur Syrupconsistenz eintrocknet, verliert sie allmählich das zum Bestehen des gewöhnlichen Acetates erforderliche Krystallwasser. Wenn man alsdann den Syrup mit ein wenig Wasser verdünnt, so erstarrt er zu einem Krystallbrei von Acetat, gemengt mit dem schon ausgeschiedenen freien Alcaloïd. Auch kann man die Krystallisation der angemessen concentrirten Acetatlösung, bevor sie zu wasserarm geworden ist, herbeiführen, indem man einige Körnchen trockenen Morphinacetates darauf streut; man unterscheidet sehr leicht die nach kurzer Zeit strahlenförmig anschiessenden Nädelchen des Salzes von den Octaëdern oder Pyramiden des Morphins. Bisweilen genügt es auch schon, den Syrup umzurühren, um die Krystallisation hervorzurufen. Das in dieser oder jener Weise fest gewordene Salz lässt man endlich in einer 60° nicht übersteigenden Temperatur unter öfterem Auflockern vollständig trocknen. Indem man es dabei mit ein wenig sehr verdünnter Essigsäure besprengt, kann es wohl gelingen, noch etwas ausgeschiedenes, freies Alcaloïd wieder in Lösung zu bringen, aber die Neigung des Salzes zur Trennung seiner Bestandteile ist so gross, dass sich demselben, selbst wenn es sauer reagirt, immer freies Morphium beimengt.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass ein rasches Eindampfen der Auflösung des Acetates höchstens im luftverdünnten Raume zweckmässig sein kann; aber selbst hier ist der Zerfall des Salzes nicht ganz zu vermeiden. Anderseits ist aber doch Beschleunigung des Eintrocknens geboten, weil besonders die Auflösung des Acetates, ja sogar das trockene Salz sich an der Luft alsbald bräunlich zu färben beginnt, so dass es nicht leicht gelingt, dasselbe rein weiss zu erhalten. Bei rascher Erwärmung im Dampfbade gibt es viel Essigsäure ab, indem sich auch das Morphin selbst unter Braunfärbung verändert; ein solches Acetat, gelöst in Schwefelsäure, welcher man eine äusserst geringe Spur Salpetersäure beimengt, nimmt fast schwarze Farbe an.

Man kann daher eigentlich behaupten, dass es in Wirklichkeit unmöglich ist, richtig beschaffenes Morphinacetat her-

zustellen; es ist zweckmässiger, andere Salze des Morphins anzuwenden.

Zusammensetzung.			
	$C^{17}H^{19}NO^3$	285	71.5
	$C^2H^4O^2$	60	15.0
	$3\,OH^2$	54	13.5
$C^2H^4O^2.C^{17}H^{19}NO^3+3\,OH^2$		399	100.0

Eigenschaften. Sorgfältig dargestelltes Morphinacetat ist ein weisses oder doch nur schwach gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver, gewöhnlich aber erscheint es amorph. Möglichst neutral löst es sich in 12 Teilen Wasser bei 15° und 8 Teilen bei 100°; 18 Teile Weingeist von 0.880 sp. Gew. oder 60 Teile Chloroform vermögen 1 Teil Acetat aufzulösen; freie Essigsäure erhöht die Löslichkeit des Salzes. Bei der Leichtigkeit, mit welcher es Säure und Krystallwasser abgibt, ist es übrigens kaum möglich, die Löslichkeit des Acetates genau zu bestimmen.

Durch siedenden Alcohol wird es zersetzt, so dass bei der Verdünnung mit Wasser Morphin niederfällt.

Wird die wässerige Lösung des Salzes im Wasserbade mehrmals zur Trockne verdampft, so geht die Essigsäure bei sechsmaliger bis achtmaliger Wiederholung des Versuches weg; das zurückbleibende Morphin ist aber braun. Längere Zeit aufbewahrte Auflösung färbt sich und lässt Morphin fallen.

Bleibt Morphinacetat in dünner Schicht ausgebreitet, mit Papier bedeckt, in offener Schale ein Jahr lang in einem auf 12° bis 17° gehaltenen Raume an der Luft liegen, so verliert es alles Wasser und weiterhin allmählich auch die Essigsäure. In 6 Monaten betrug die Abnahme 14 pC, in 11 Monaten 22.6. Über Schwefelsäure erfolgt die Entwässerung in wenigen Tagen; dem trockenen Salze fehlt die Neigung, aus der Atmosphäre wieder Wasser aufzunehmen. Die Wasserabgabe unter oberflächlicher Bräunung erfolgt selbst bei Abschluss von Licht. Diese geht tiefer, wenn das Acetat auch nur einen Tag bei 100° verweilt, wobei es rasch 13 bis 14 pC Gewichtsabnahme erleidet.

Geschichte. Das Morphinacetat ist schon von SERTÜRNER (Seite 498) dargestellt worden und war, unzweckmässig genug, lange Zeit das am meisten gebrauchte Salz des Morphins.

§ 313. Morphinhydrochlorid. — Morphinum hydrochloricum.

Darstellung. Dieses Salz wird vermittelst reiner Salzsäure von 1.124 sp. Gew. in derselben Weise dargestellt, wie das Acetat; es krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 100° ihr Wasser abgeben.

Zusammensetzung.			
	Morphin	285.0	75.9
	HCl	36.5	9.7
	$3OH^2$	54.0	14.4
$C^{17}H^{19}NO^3.HCl+3OH^2$		375.5	100.0

Eigenschaften. Das salzsaure Morphin löst sich sehr langsam in 20 Teilen Wasser von 17° zu einer neutralen Flüssigkeit, aus welcher ein grosser Teil des Salzes durch concentrirte Salzsäure abgeschieden werden kann. Bei Siedehitze ist schon das gleiche Gewicht Wasser zur Lösung ausreichend. 20 Teile Glycerin (1.23 sp. Gew.), 40 Teile kalter Weingeist (0.830) oder 10 Teile siedender Weingeist vermögen 1 Teil des Salzes aufzunehmen.

Das entwässerte Salz wird bei Siedehitze von 20 Teilen absoluten Alcoholes gelöst, krystallisirt aber sofort wieder heraus.

Die Neigung zum Zerfalle ist bei diesem und anderen Salzen des Morphins weniger ausgeprägt, als bei dem Acetate; immerhin ist es unzulässig, Auflösungen von Salzen dieses Alcaloïdes längere Zeit vorrätig zu halten. Manche Glasflaschen geben geringe Mengen von Alcali an die darin aufbewahrten Flüssigkeiten ab, so dass auch dieser Umstand zur Ausscheidung von Morphin beitragen kann.

§ 314. Morphinsulfat. — Morphinum sulfuricum.

Darstellung. Zu erhalten durch Auflösung von Morphin in verdünnter Schwefelsäure.

Zusammensetzung.	2 Mol. Morphin	570.0	75.2
	SO^4H^2	98.0	13.0
	$5\,OH^2$	90.0	11.8
	$(C^{17}H^{19}NO^3)^2SO^4H^2 + 5\,OH^2$	758.0	100.0

Eigenschaften. Das Sulfat krystallisirt in neutralen Nadeln, welche, bei 15° von 14.5 Teilen Wasser gelöst, auch von Weingeist ziemlich reichlich aufgenommen werden, weniger von absolutem Alcohole. Bei 100° verlieren sie das Krystallwasser.

§ 315. Apomorphin.

Bildung. Die Bildung des *Apomorphins* erfolgt unter Abspaltung eines Mol. Wasser von dem Mol. des Morphins:

$$\underset{\text{Morphin.}}{C^{17}H^{19}NO^3} - OH^2 = \underset{\text{Apomorphin.}}{C^{17}H^{17}NO^2}$$

Durch den Einfluss der Schwefelsäure scheint immer nur wenig Apomorphin gebildet zu werden; besser gelingt dieses durch Salzsäure von 1.123 sp. Gew., wenn sie in geschlossenem Rohre während einiger Stunden bei 140° auf Morphin einwirkt. Die Wasserabspaltung kann ebensogut herbeigeführt werden, wenn man Chlorzink (I. 454) mit salzsaurem Morphin auf 110° erhitzt.

Die Einwirkung starker Säuren auf das Morphin beschränkt sich nicht auf Abspaltung nur eines Molecüls Wasser. Es findet wohl gleichzeitig Zusammenlagerung mehrerer Mol. Morphin statt, so dass auch andere, zum Teil teerartige Verbindungen, und zwar in grösserer Menge als das Apomorphin, entstehen.

Darstellung. In der eben erwähnten Art erhält man eine Auflösung des salzsauren Apomorphins. Nachdem diese mit Wasser verdünnt ist, fällt man das Apomorphin mit Natriumbicarbonat, führt es durch Schütteln mit Äther oder Chloro-

form in Lösung über und erhält aus dieser durch Schütteln mit ein wenig Salzsäure krystallinisches Hydrochlorid, welches man aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Apomorphin wird durch Bicarbonate als weisse, amorphe Masse aus seinen Salzlösungen abgeschieden. Die Ausbeute an Apomorphin beschränkt sich auf wenige Procente, erreicht also nicht entfernt den theoretischen Betrag.

Eigenschaften. Das bei sorgfältigster Darstellung ziemlich weisse Apomorphin färbt sich an der Luft bald grün und löst sich dann mit blaugrüner Farbe in Alcohol, mit purpurner in Äther und in Benzol, mit blauer oder violetter Farbe in Chloroform; von Wasser wird es nur sehr spärlich aufgenommen.

Das Apomorphin und seine Salze wirken nicht narkotisch wie das Morphin, sondern selbst bei hypodermatischer Anwendung brechenerregend.

Geschichte. Das Apomorphin und sein Hydrochlorid sind 1869 von MATTHIESSEN und WRIGHT zuerst dargestellt worden; die Entdecker stellten auch schon seine physiologischen Wirkungen fest.

§ 816. Apomorphinhydrochlorid. Salzsaures Apomorphin. Apomorphinum hydrochloricum.

Darstellung. Zu erhalten durch die oben angegebene Behandlung des Morphins (oder auch des Codeïns) mit Salzsäure; das rohe Salz wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Zusammensetzung.	17 C	204.0	88.0
	17 H	17.0	
	N	14.0	
	2 O	32.0	
	HCl	36.5	12.0
	$C^{17}H^{17}NO^2.HCl$	303.5	100.0

Eigenschaften. Das Apomorphinhydrochlorid krystallisirt in kleinen, weisslichen Nadeln, welche an der Luft, besonders bei Gegenwart von Wasser, unter Gewichtszunahme grün

werden. Mit 50 Teilen Wasser von 15° gibt das Salz eine anfangs nicht gefärbte, bald aber schön grüne, neutrale Auflösung, in welcher weisse Niederschläge entstehen, wenn man Quecksilberbromid, Quecksilberchlorid, Jodkalium, Bromkalium, Chlornatrium zugibt. Diese Salze müssen in wässerigen Lösungen angewendet werden, welche im Liter wenigstens $^1/_{10}$ Molecül Salz enthalten; im Falle des Bromkaliums und des Chlornatriums stellt sich die Trübung nicht sogleich ein. Sämtliche Niederschläge werden in einigen Stunden grün.

Allerdings wird die Grünfärbung der Apomorphinlösungen durch Säuren verhindert und durch Alcalien begünstigt, doch erhält man auch grüne Producte bei der Oxydation des Morphins und anderseits bewirkt wenigstens Calciumhydroxyd keine Grünfärbung. Durch Kalkwasser nämlich wird das Apomorphin aus seinen Salzlösungen ausgefällt, jedoch von einem geringen Überschusse des Kalkwassers alsbald wieder aufgenommen; bei Abschluss der Luft ist diese Auflösung farblos, aber an der Luft wird sie rot, rascher und schöner, wenn man Chlorwasser zugibt. Ebenso verhält sich das Morphin.

Wenn man die an der Luft grün gewordene Auflösung des Apomorphinhydrochlorides mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther oder Benzol schüttelt, so nehmen diese Flüssigkeiten blaue oder violettblaue Farbe an. Eisenchlorid ruft in der Apomorphinlösung braunrote Farbe hervor, Salpetersäure (1.20 sp. Gew.) und Chlorwasser nehmen das Salz mit roter Farbe auf.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

§ 317. Codeïn.

Bildung. Wenn man 1 Mol. Morphin, 1 Mol. Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd und 1 Mol. Jodmethyl in Methylalcohol auf 60° erhitzt, so bildet sich unter lebhafter Reaction Methylmorphin, $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3$, welches mit Hülfe von Äther ausgezogen werden kann. Es zeigt sich in seinen

chemischen und physicalischen Eigenschaften mit dem Codeïn des Opiums so nahe übereinstimmend, dass an seiner Identität mit demselben kaum gezweifelt werden darf.

Vorkommen. Codeïn kommt in kleinasiatischem Opium bis zu ungefähr $^1/_8$ pC vor und ist auch in persischem, indischem und französischem Opium getroffen worden, in ersterem oft nur in verschwindender Menge.

Darstellung. A. Eine Methode beruht darauf, dass diese Base bei der Abscheidung des Morphins vermittelst Salmiak aus der Auflösung in Calciumhydroxyd (Seite 487) nicht mit niederfällt. Wird die vom Morphin abgegossene ammoniakalische Flüssigkeit eingeengt, so krystallisirt neben Salmiak salzsaures Codeïn, auch wohl noch etwas salzsaures Morphin und Oxydimorphin (Pseudomorphin, § 311, S. 498) heraus. Aus der Lösung dieser Krystalle in heissem Wasser wird durch starke Natronlauge das Codeïn gefällt, getrocknet und aus Äther, zuletzt aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

B. Oder man concentrirt den wässerigen Auszug des Opiums unter Zusatz von Kreide und Chlorcalcium, kocht auf und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, filtrirt und verdampft zur Krystallisation. Die Krystalle, Hydrochloride des Codeïns und Morphins, werden durch Pressen und Umkrystallisiren gereinigt. Hierauf fällt man mit Ammoniak das Morphin und bringt das Codeïn durch Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation. Auch kann das Codeïn vermittelst Ätzlauge gefällt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden.

C. Eine dritte Darstellungsweise geht darauf aus, das Narcotin und Wachs des getrockneten Opiums vermittelst siedenden Äthers zu beseitigen, in welchen das vermutlich als Meconsäuresalz vorhandene Codeïn nicht übergeht. Hierauf wird das Opium mit Wasser geknetet, welchem Soda zugesetzt wird, um das Codeïn und Thebaïn nebst dem Morphin aus ihren Salzen abzuschneiden, worauf das Opium wieder getrocknet und mit Äther ausgekocht wird. Dieser nimmt die beiden ersten Basen nebst Spuren der übrigen, in noch kleineren Mengen vorhandenen, auf. Der beim Abdampfen bleibende

Rückstand der ätherischen Lösung wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt; das Codeïn wird hierbei nicht gefällt, sondern aus dem Filtrate, wie oben, gewonnen.

Zusammensetzung des aus Wasser krystallisirten Codeïns:

18 C	216			
21 H	21			
N	14		299	94.32
3 O	48			
OH^2	18		18	5.68
$C^{18}H^{21}NO^3 + OH^2$	317		317	100.00

In der Temperatur des Wasserbades verliert es sehr bald das Krystallwasser und schiesst aus Äther oder Schwefelkohlenstoff wasserfrei an.

Seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach ist das Codeïn als Methyläther des Morphins, $C^{17}H^{18}NO^2.OCH^3$, aufzufassen.

Eigenschaften. Das Codeïn kann in sehr ansehnlichen, gut spaltbaren, oft octaëdrischen Krystallen von 1.30 sp. Gew. erhalten werden, welche dem rhombischen Systeme angehören.

Das entwässerte Alcaloïd, welches, frei an der Luft liegend, keine Neigung zeigt, Wasser anzuziehen, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Formen, welche ebenfalls dem rhombischen Systeme angehören, sich aber durch sphenoïdisch-hemiëdrische Ausbildung von den Krystallen des wasserhaltigen Codeïns unterscheiden. Die entwässerte Base schmelzt bei 150° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

In *Wasser*, das in vollem Sieden erhalten wird, erweicht das Codeïn und zerteilt sich bald in klare Tropfen, welche zum Teil an der Oberfläche schwimmen und bei langsamem Erkalten dort zu grossen Krystallen erstarren. Die wässerige Lösung schmeckt bitter, bläut gerötetes Lackmuspapier, ist aber ohne Wirkung auf Papier, welches mit Phenolphtaleïn getränkt ist. Die *Polarisationsebene* wird durch die Codeïnlösung nach links abgelenkt. 80 Teile Wasser genügen bei 15° zur Auflösung von 1 Teil Codeïn, 17 Teile bei 100°.

Die erstere wird durch verdünnte Alcalien nicht getrübt. Äther, Alcohol und deren Derivate, sowie auch Amylalcohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen das wasserhaltige, krystallisirte Codeïn reichlich, dagegen ist es wenig löslich in den leichtflüchtigen Ethanen. Aus den Lösungen krystallisirt das Alcaloïd sehr leicht; heiss gesättigte, wässerige Lösung liefert bei langsamer Abkühlung gut ausgebildete Octaëder.

In wässeriger Codeïnlösung erzeugt Gerbsäure einen im Überschusse der letzteren löslichen Niederschlag. Das Codeïn besitzt nicht die reducirenden Wirkungen des Morphins, es ruft in Jodsäurelösung und in der Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium keine Veränderungen hervor. Wässerige Codeïnlösung wird durch Chlorwasser und nachherigen Zusatz von Ammoniak braun gefärbt; durch Bromdampf werden gelbe Flocken von Bromcodeïn, $C^{18}H^{20}BrNO^3$, gefällt und Jodwasser erzeugt in der Codeïnlösung gelbe Trübung. Letztere Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald, erneuter Zusatz von Jodwasser bewirkt wieder Trübung.

Von Salpetersäure (1.20 sp. Gew.) wird Codeïn mit gelber Farbe aufgenommen.

Streut man dasselbe auf Schwefelsäure (1.845 sp. Gew.), so beginnt erst nach einer Stunde eine sehr blasse, grünliche Trübung der Säure einzutreten, welche bald, besonders in der Wärme, einen rötlichen Ton annimmt, ohne jedoch stärker hervorzutreten.

Enthält die Schwefelsäure hierbei eine Spur Eisenchlorid, z. B. 1 Tropfen einer Auflösung des letzteren (1.28 sp. Gew.) in 100 g Säure, so nimmt diese allmählich eine ziemlich beständige, schön blaue oder violette Farbe an, welche sich in gelinder Wärme rascher einstellt. Morphin, welches man in gleicher Weise auf die eisenhaltige Schwefelsäure streut, gibt eine braune bis schmutzig braun grünliche Lösung. — Zerreibt man die geringste Spur Codeïn mit 2 Tropfen Labarraque'scher Lösung (I. § 67, S. 246) unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure (1.88 sp. Gew.), so nimmt die Flüssigkeit eine dauernde blaue Farbe an, selbst wenn Morphin zugegen ist;

durch letzteres allein wird diese Reaction nicht hervorgerufen.

In concentrirter Schwefelsäure gelöstes Codeïn verhält sich einigermassen wie das Morphin, wenn man Zucker, Ammoniummolybdat oder Kaliumbichromat darauf streut. Wismutnitrat ruft eine mehr grüne als schwarze Färbung hervor, und auf Titansäure, welche durch Morphin unter rotbrauner Färbung reducirt wird, ist Codeïn unter denselben Umständen von nur sehr geringer Wirkung.

Aus den neutralen Salzen der Schwermetalle werden durch wässerige Codeïnlösung die betreffenden Hydroxyde oder Oxyde abgeschieden; in Eisenchloridlösung entsteht hierbei keine blaue Färbung, wie durch Morphin. In Sublimatlösung erfolgt auf Zusatz von wässeriger Codeïnlösung eine sehr reichliche Fällung; die Verbindung lässt sich aus Wasser und Weingeist krystallisiren. In Lösungen der Codeïnsalze wird hingegen bei einiger Verdünnung kein Niederschlag durch Sublimat erhalten. (Unterschied vom Morphin.)

Wenn gleiche Teile Jod und Codeïn, jedes in möglichst wenig Alcohol gelöst, zusammengegossen werden, so scheiden sich aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit metallisch glänzende, grünlich graue Krystalle von Jodcodeïn, $C^{18}H^{21}NO^3HJ+J^2$, ab, welche jedoch wenig haltbar sind. Aus Codeïnhydrochlorid und Chlorjod lässt sich die krystallisirte Verbindung $C^{18}H^{19}J^2NO^3$ erhalten.

Bromwasser erzeugt aus Codeïn, welches in Wasser gelöst oder verteilt ist, Nadeln von der Zusammensetzung $C^{18}H^{20}BrNO^3$; überschüssiges Bromwasser liefert die amorphe Verbindung $C^{18}H^{18}Br^3NO^3$.

Trägt man fein gepulvertes Codeïn in heisse Salpetersäure von 1.06 sp. Gew. und erwärmt noch ebensolange, bis Ammoniak in einem Tropfen der Flüssigkeit eine reichliche Fällung hervorruft, so fallen nach der Neutralisation mit Ammoniak gelbe Flitter von *Nitrocodeïn*, $C^{18}H^{20}(NO^2)NO^3$, heraus, welches mit Säuren krystallisirbare Salze liefert.

Die *Salze des Codeïns* selbst werden durch Ammoniak

und kohlensaure Alcalien nicht gefällt, wohl aber wird die Base durch concentrirtes Kali und Natron in öliger Form ausgeschieden, löst sich im Überschusse nur wenig auf und erstarrt nach kurzer Zeit. Die Codeïnsalze sind gut krystallisirbar; auch das Acetat erhält man leicht in grossen Prismen.

Mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat liefert das Codeïn krystallisirbares, salzsaures Chlorcodeïn, $C^{18}H^{20}ClNO^3HCl$, mit rauchender Salzsäure gekocht hingegen salzsaures Chlorocodid: $C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = OH^2 + C^{18}H^{20}ClNO^2.HCl$, aus dessen Auflösung das Chlorocodid durch Ammoniak gefällt werden kann. Unter Druck mit concentrirter Salzsäure erhitzt, spaltet sich das Codeïn in Chlormethyl und Apomorphinhydrochlorid (§ 315, S. 503):

$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = OH^2 + CH^3Cl + C^{17}H^{17}NO^2.HCl.$$

Auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert das Codeïn Apomorphin, hauptsächlich aber eine in Ammoniak mit blauer Farbe übergehende, in Chloroform nicht lösliche Base. Wirkt ein grosser Überschuss von Jodwasserstoff bei Gegenwart von Phosphor, so wird neben Jodmethyl eine andere, wenig beständige Base von der Formel des Morphins gebildet: $C^{18}H^{21}NO^3 + HJ = CH^3J + C^{17}H^{19}NO^3$.

Wird Codeïnhydrochlorid mit concentrirter Chlorzinklösung kurze Zeit auf 180° erhitzt, so entsteht salzsaures *Apocodeïn:*

$$C^{18}H^{21}NO^3HCl = OH^2 + C^{18}H^{19}NO^2HCl.$$

Eisessig oder Essigsäureanhydrid liefern mit Codeïn leicht Acetylcodeïn:

$$C^{18}H^{21}NO^3 + C^2H^4O^2 = OH^2 + C^{18}H^{20}(CH^3CO)NO^3.$$

Geschichte. Das Codeïn ist 1832 von P. J. **Robiquet** entdeckt worden; der Name ist abgeleitet von *κώδεια*, Kopf, besonders der Mohnkopf. **Grimaux** stellte 1881 zuerst das oben, S. 505, erwähnte methylirte Morphin dar.

§ 318. Narcotin.

Vorkommen. Das Opium enthält bisweilen mehr als 10 pC, häufig aber nur sehr kleine Mengen Narcotin; auch fehlt

es mitunter. Dass das Narcotin im indischen Opium oft mehr beträgt, als das Morphin, dürfte darin seinen Grund haben, dass ein Teil des letzteren bei der dortigen mangelhaften Bereitung des Opiums zerstört wird. Das Narcotin ist mit nur so schwachen, basischen Eigenschaften ausgestattet, dass es nicht in Form eines Salzes, sondern frei im Opium vorhanden ist, daher nur zum geringsten Teile in den wässerigen Opiumauszug übergeht.

Darstellung. Das Narcotin lässt sich vermittelst Aceton, Äther, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aus dem Opium gewinnen. Auch kann man das mit Wasser erschöpfte Opium mit verdünnter Salzsäure ausziehen und Narcotin aus dem Filtrate mit Natriumbicarbonat niederschlagen.

Zusammensetzung. $C^{22}H^{23}NO^7$.

Eigenschaften. Aus den eben genannten Lösungsmitteln erhält man das Narcotin in farblosen und geschmacklosen Prismen, welche bei 176° schmelzen. Dieselben lösen sich reichlich in Alcohol, in Weingeist im Verhältnisse des Wassergehaltes weniger. 1 Teil Narcotin wird von ungefähr 50 Teilen siedenden Äthers und schon von 2 Teilen warmen Chloroforms gelöst. Diese Lösungen lenken die Polarisationsebene nach links ab, doch kommt dem in Säuren gelösten Narcotin Drehungsvermögen im entgegengesetzten Sinne zu. In ätzenden Alcalien ist es sehr wenig löslich.

Das Narcotin reagirt nicht alcalisch und vermag nicht die Säuren zu sättigen. Man erhält zwar krystallisirende Verbindungen desselben, z. B. mit Salzsäure und mit Schwefelsäure, aber die Krystalle werden durch viel Wasser zersetzt und geben an Äther oder Chloroform freies Narcotin ab. Doch entstehen in concentrirten, wässerigen Lösungen der Narcotinsalze Niederschläge auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid oder von Jod in Jodkalium, auch trüben sich die Lösungen mit Gerbsäure.

Das Narcotin reducirt die Jodsäure nicht, gibt mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure (§ 309, S. 494) eine grüne, bald in rot übergehende Färbung und wird durch Salpeter-

säure (1.80) langsam gelb, durch eisenhaltige Schwefelsäure (§ 317, S. 508) rot gefärbt. Die gelbliche Lösung des Narcotins in reiner Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) wird in der Wärme rot, in dünner Schicht betrachtet, violett.

Mit Oxydationsmitteln und anderen Agentien behandelt, liefert das Narcotin eine grosse Zahl von Derivaten.

Mit Wasser in geschlossenem Rohre etwas über 100° erhitzt, liefert das Narcotin opiansaures Hydrocotarnin:

$$C^{22}H^{23}NO^7 + OH^2 = C^{10}H^{10}O^5 . C^{12}H^{15}NO^3.$$

Lässt man Zink und verdünnte Schwefelsäure auf das Narcotin einwirken, so entstehen Hydrocotarnin und Meconin:

$$C^{22}H^{23}NO^7 + H^2 = \underset{\text{Meconin.}}{C^{10}H^{10}O^4} + \underset{\text{Hydrocotarnin.}}{C^{12}H^{15}NO^3}$$

Das Meconin, welches zu einigen Promille im Opium vorkommt, ist indifferent, das Hydrocotarnin hingegen besitzt basische Eigenschaften und reagirt alcalisch.

Geschichte. Man kannte schon im XVIII. Jahrhundert Absätze in Opiumtincturen unter dem Namen Opiumsalz. Derosne beachtete 1803 ein solches „Salz" näher, welches höchst wahrscheinlich Narcotin war.

§ 319. Strychnin.

Vorkommen. Das Strychnin ist auf die Familie der Loganiaceen beschränkt und findet sich, begleitet von Brucin, z. B. bei *Strychnos Nux vomica* L., im Holze, in der Rinde, im Fruchtfleische, sowie in den Samen. Diese, die sogenannten Brechnüsse, enthalten bis 1.80 pC Strychnin, neben doppelt soviel Brucin. Beide Alcaloïde kommen auch vor in den Samen der *Strychnos Ignatii* Bergius, den „Ignatiusbohnen" und in noch anderen asiatischen Strychnos-Arten. Die unter dem Namen M'boundou bekannte Wurzel der westafricanischen *Strychnos Icaja* Baillon enthält Strychnin ohne Brucin. Die südamericanischen Strychnos-Arten hingegen, welche das Curare liefern, verdanken ihre Giftigkeit besonderen Alcaloïden.

Darstellung. Die Brechnüsse werden mit heissem Wasser aufgeweicht, zerquetscht und zum Brei zerrieben oder geraspelt, dann mit Weingeist ausgekocht, dessen Menge und Stärke so zu berechnen ist, dass auf 100 Teile Brechnüsse 500 Teile Weingeist von 0.952 sp. Gew. (33 Gewichtsprocente Alcohol) kommen. Nach dem Coliren und Pressen wird dieselbe Behandlung noch zweimal wiederholt, der Weingeist der gesamten Flüssigkeit abdestillirt und diese bis zu 100 Teilen concentrirt. Man tropft nun eine Auflösung von 2 Teilen Bleizucker oder soviel zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt ab, concentrirt auf 50 Teile und mischt Natronlauge bis zu deutlich alcalischer Reaction bei.

Nach öfterem Umrühren während einiger Tage sammelt man den Absatz, wäscht ihn mit wenig Wasser, trocknet und kocht ihn mit Weingeist von 0.864 sp. Gew. (74 Gewichtsprocente) dreimal aus. Von den vereinigten Auszügen wird der Weingeist abdestillirt, so dass 2 Teile Flüssigkeit übrig bleiben, aus welcher sich das Strychnin alsbald absetzt. Die abzugiessende Flüssigkeit enthält das Brucin; man befreit die Strychninkruste davon, indem man sie mit Weingeist von 0.952 sp. Gew. auf ein Filtrum spült und mit dem ersteren nach und nach auswäscht, bis das Filtrat durch Salpetersäure nicht mehr rot gefärbt wird, worauf man das Strychnin noch aus siedendem Weingeist von 0.834 sp. Gew. umkrystallisirt.

Zusammensetzung.			
	21 C	252	75.45
	22 H	22	6.59
	2 N	28	8.38
	2 O	32	9.58
$C^{21}H^{22}N^2O^2$		334	100.00

Ein Hydrat des Strychnins scheint zu entstehen, wenn man ein Salz des letzteren, in 200 Teilen Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt. Aber die hierbei auftretenden langen, vierseitigen Prismen des mutmasslichen Hydrates lagern sich rasch zu kurzen wasserfreien Prismen um.

Eigenschaften. Die vierseitigen Säulen des Strychnins, von 1.359 sp. Gew. bei 18°, gehören dem rhombischen Systeme

an und lassen sich in kleinen Mengen bei 225° unzersetzt schmelzen, sogar bei sehr vorsichtiger Erhitzung auf geringste Entfernungen sublimiren.

Das Strychnin löst sich in 2500 Teilen siedenden Wassers auf; nach dem Erkalten auf 20° krystallisiren dünne Blättchen heraus und die Auflösung enthält nun in 6300 Teilen 1 Teil Strychnin. Sie schmeckt noch bei hundertfacher Verdünnung mit Wasser deutlich bitter. Die gesättigte, wässerige Auflösung des Strychnins reagirt alcalisch und wird reichlich gefällt durch Gerbsäure, Bromdampf, Jod in Jodkalium, Jodkalium-Jodquecksilber, getrübt durch Jodwasser; Picrinsäure liefert nach kurzer Zeit Kryställchen. Sublimatlösung, Chlorwasser, Kaliumdichromatlösung rufen keine Fällung hervor.

Durch wässerige Strychninlösung wird in der Wärme aus Ferrichlorid Hydrat ausgeschieden, ohne dass eine Färbung eintritt.

Am reichlichsten löst sich das Strychnin in Chloroform auf, bei 15° genügen schon 6 Teile des letzteren, um 1 Teil der Base aufzunehmen. 1 Teil wird ferner gelöst von 12 Teilen siedenden Weingeistes von 0.838 sp. Gew., erfordert aber in der Kälte schon 160 Teile desselben; von heissem Terpenthinöle wird das Strychnin ebenfalls reichlich aufgenommen. In anderen Flüssigkeiten ist es nur wenig löslich; bei 17° erfordert es z. B. 170 Teile Benzol, 185 Teile Amylalcohol, 300 Glycerin von 1.234 sp. Gew., 485 Schwefelkohlenstoff, 1250 Äther.

In alcoholischer Lösung dreht das Strychnin die Polarisationsebene nach links; sein Drehungsvermögen ist verhältnismässig geringer in den Salzen.

Strychnin wird von Salpetersäure (1.2 sp. Gew.) mit gelblicher, in der Wärme deutlicherer Farbe gelöst, von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne alle Färbung; erst beim Erwärmen tritt gelbbraune Färbung ein. Ebenso verhalten sich die Strychninsalze, sofern ihre Säure nicht besonders in Betracht kommt.

Mit Schwefelsäure auf 100° erhitzt, tritt das Strychnin

mit derselben zu *Strychninsulfonsäure*, $C^{21}H^{21}N^2O^2(SO^3H)$, zusammen; bei 150° bildet sich die entsprechende *Disulfonsäure*, $C^{21}H^{20}N^2O^2(SO^3H)^2$.

Reactionen. Werden gewisse Verbindungen, die geneigt sind, Sauerstoff abzugeben, mit der Lösung des Strychnins in mässig concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so entsteht eine blaue Lösung, welche rasch in lila, violett und rot übergeht. Ein sehr geeignetes Oxydationsmittel ist das rote Kaliumchromat, $Cr^2O^7K^2$. Löst man eine so geringe Menge desselben in Schwefelsäure von 1.554 sp. Gew. (3 Teile Schwefelsäure von 1.84 und 1 Teil Wasser; man löst das Chromat im Wasser und lässt die verdünnte Säure erkalten) auf, dass die Säure in einer Schicht von 2 cm kaum eben die gelbe Farbe zu zeigen beginnt, so entwickelt sich die Reaction sehr schön, wenn man Strychnin oder eines seiner Salze auf die Säure streut und durch sanfte Bewegung die Berührung vermehrt. Diese sehr bezeichnende Färbung wird ebensogut hervorgerufen, wenn man auf das Strychnin andere Oxydationsmittel einwirken lässt, wie z. B. Jodsäure, Kaliumpermanganat, Kaliumferricyanid, Bleihyperoxyd, Vanadsäure-Salze. Doch ist es oft notwendig, eine stärkere Schwefelsäure (1.75 bis 1.83 sp. Gew.) zu benutzen und ungefähr 2000 Teile derselben mit 1 Teil des Oxydationsmittels zu verwenden, oder auch sonst andere Versuchsbedingungen einzuhalten. So wirkt die Jodsäure am schönsten, wenn man sie mit ungefähr gleichviel Strychnin oder Strychninsalz zerrieben, auf Schwefelsäure von 1.75 sp. Gew. streut.

Wie in so vielen Fällen, so kann auch bei der eben besprochenen Reaction die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt werden, am besten durch diejenige Säure, welche man erhält, indem man die gewöhnliche Phosphorsäure von 1.120 sp. Gew. auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft. Färbt man diese alsdann mit wenigen Tropfen der Auflösung von Kaliumchromat, so gibt Strychnin, welches man in die Säure einrührt, ein rein blaues Gemisch.

Dieselbe Reaction, welche das Strychnin unter dem Ein-

flusse concentrirter Säure und gewisser Oxydationsmittel zeigt, bietet auch die *Strychninsäure* dar, welche durch Einwirkung des Kaliumpermanganates auf Strychnin entsteht; die Säure ist amorph, nicht von bitterem Geschmacke und ungiftig.

Die chromsäurehaltige Schwefelsäure wird durch Brucin rot gefärbt; selbst wenn gleichviel Strychnin neben dem Brucin vorhanden ist, kann die Strychninreaction ausbleiben. Die letztere lässt sich jedoch hervorrufen, indem man das Gemenge der genannten Alcaloïde oder ihrer Salze auf einem Filtrum mit Chlorwasser befeuchtet, solange durch dieses noch eine Rötung hervorgerufen wird. Bleibt diese aus, so wird der Inhalt des Filtrums leicht getrocknet. Ein Körnchen des ersteren wird nunmehr mit der chromsäurehaltigen Schwefelsäure schön blau oder lila.

Wird eine nicht allzusehr verdünnte Auflösung von Strychninsalz mit Kaliumdichromat versetzt, so fällt ein krystallinischer Niederschlag von Strychnindichromat heraus, welcher, noch etwas feucht in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction schön darbietet. Nimmt man statt des Chromates Kaliumferricyanid zur Fällung des Strychnins, so färbt sich der Niederschlag ebenso blau, wenn man ihn in Schwefelsäure einrührt. Diese Reaction gelingt aber durchaus nicht immer, wenn man das Strychnin aus unreinen Lösungen niedergeschlagen hat, auch ist die Gegenwart von Acetaten hinderlich, indem die Strychninchromate von Essigsäure ziemlich reichlich gelöst werden.

Es gibt kein Mittel, die für Strychnin so sehr bezeichnende blaue Verbindung abzuscheiden, welche unter jenen Umständen vorübergehend auftritt.

So empfindlich auch diese Reaction ist, so geht doch die physiologische Wirkung des Strychnins noch weiter und erlaubt, die geringsten Mengen des Giftes zu erkennen.

Wie schon oben, S. 515, erwähnt, verblasst die blaue, vorübergehend auftretende Verbindung bald in gelb und rot, auch wird das Strychnin z. B. durch Chlorsäure sofort rot gefärbt. Als Endproduct der Oxydation des Strychnins kann

man in der That die rote, bei Brucin, § 322, S. 527, erwähnte rote Verbindung erhalten. Demnach beruht die Blaufärbung vermutlich auf der Bildung eines weniger oxydirten, höchst unbeständigen Derivates des Strychnins.

Unter allen anderen Alcaloïden verhält sich nur dasjenige ähnlich, welches in dem südamericanischen Pfeilgifte *Curare* vorkommt. Doch wird ein etwas verdünnter, wässeriger Auszug dieser Substanz durch Kaliumdichromat nicht mehr gefällt. Auch bildet das aus concentrirten Auflösungen zu gewinnende *Curarinchromat* nur einen amorphen Niederschlag, welcher sich in Schwefelsäure mit rein blauer oder violetter Farbe auflöst.

Molybdänsäure und Titansäure werden durch Strychnin unter den bei Morphin angegebenen Umständen nicht verändert. Das Strychnindichromat erfordert bei 18° zur Auflösung 1815 Teile Wasser; in dieser wird aber durch Picrinsäure noch ein Niederschlag hervorgerufen, indem das Picrat des Strychnins 10 000 Teile Wasser zur Lösung bedarf. Man bedient sich daher besser der Picrinsäure, wenn es sich um die Abscheidung geringster Mengen des Alcaloïdes handelt. Das *picrinsaure Strychnin*, abgewaschen und an der Luft getrocknet, ist gelb, gibt aber mit concentrirter Schwefelsäure eine *farblose Auflösung*, welche, mit einigen Körnchen Kaliumdichromat bestreut, die Violettfärbung so gut wie irgend ein anderes Strychninsalz darbietet; sie geht bald in lange dauerndes Gelbrot über. Dieses Verfahren erlaubt, die Reaction mit Hülfe des Picrinsäure-Salzes zu beliebiger Zeit anzustellen.

Chromsaures Strychnin dagegen verliert im Sonnenlichte augenblicklich die schön gelbe Farbe und wird auch im Dunkeln allmählich braun; allerdings behält es trotzdem noch während einiger Zeit die Eigenschaft, mit Schwefelsäure die Violettfärbung zu zeigen, büsst sie aber zuletzt ein. Ausserdem ist das dichromsaure Strychnin in Säuren, z. B. in verdünnter Essigsäure, nicht unbedeutend löslich. Es kann aus heisser Essigsäure von 1.040 sp. Gew. in sehr schönen, rotgelben Octaë-

dern und Würfeln des regulären Systemes erhalten werden, welche für dieses Alcaloïd einigermassen bezeichnend sind.

Wenn man ein neutrales Strychninsalz mit dem gelben Kaliumchromate, CrO^4K^2, fällt (vergl. § 305, S. 481), so bildet sich neutrales Strychninchromat; 1 Teil dieses Salzes wird aufgelöst von 469 Teilen Wasser bei 15°, von 171 Teilen siedenden Wassers; es krystallisirt in ansehnlichen Prismen.

Auch mit Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Nitroprussidnatrium geben concentrirte Lösungen der Strychninsalze krystallisirte Niederschläge; das Strychnin ist überhaupt befähigt, eine sehr grosse Anzahl der verschiedensten gut krystallisirenden Verbindungen einzugehen.

Wird ein Körnchen Strychnin oder Strychninsalz mit Salzsäure (1.12 sp. Gew.) gekocht, so zeigt sich keine Veränderung; gibt man aber eine Spur Salpeter oder Salpetersäure in die siedende Flüssigkeit, so wird sie gelb, dann blutrot. Verfährt man in umgekehrter Reihenfolge, d. h. setzt man zu der Lösung des Strychnins in Salpetersäure etwas Chlorid oder Salzsäure, so bleibt die Rotfärbung aus. Am schönsten und mit noch sehr geringen Mengen wird sie erhalten, wenn man Strychninnitrat oder seine Auflösung mit Salzsäure allmählich zum Sieden erhitzt. Diese Färbung kann nicht wohl mit derjenigen verwechselt werden, welche Salpetersäure mit Brucin gibt. Wird nämlich die durch Salzsäure gerötete Strychninnitratlösung sehr gelinde in offenem Schälchen erwärmt, so verblasst sie nicht, wie die entsprechende Brucinlösung, in gelb, sondern bleibt lange rosenrot oder wird braun. Setzt man nun ein Tröpfchen Zinnchlorür zu, so entsteht bei Gegenwart reichlicher Mengen Strychnin ein gelber Niederschlag, in keinem Falle aber die prachtvoll violette Färbung, welche durch Brucin unter diesen Umständen hervorgerufen wird.

Strychnin gibt bei Erwärmung mit starker Salpetersäure unter anderen Producten auch Picrinsäure (§ 252, S. 320), daher der Rückstand dieser Oxydation auf Zusatz von Natron oder Kali dunkel braunrote Farbe annimmt.

Wenn kalt gesättigte Lösung von Strychnin in Alcohol mit alcoholischer Lösung von gelbem Schwefelammonium vermischt wird, so scheiden sich grosse, gelbrote Nadeln, $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2S^6H^2$, ab, welche auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Strychninlösung erhalten werden können, sich aber in letzterem Falle weniger beständig zeigen. Durch Säuren werden dieselben unter Abscheidung öliger, durchdringend riechender Tropfen (S^6H^2?) und Bildung eines Strychninsalzes zersetzt.

Aus den wässerigen Auflösungen der Strychninsalze wird ein weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten durch Kaliumsulfocyanat und Alcalien, ein grüngelblicher durch Kaliumferricyanid, ein weisser, amorpher durch Chlorwasser oder Bromdampf. Der letztere Niederschlag löst sich wieder auf, wenn man Ammoniak zusetzt und erwärmt. Ausserdem werden die Strychninsalzauflösungen gefällt durch diejenigen Reagentien, welche in der wässerigen Strychninlösung Niederschläge hervorrufen.

Gepulvertes Strychnin mit Jodmethyl übergossen, erwärmt sich und geht nach mehrstündiger Einwirkung im Wasserbade in Strychninmethylammoniumjodid, $C^{21}H^{21}N^2O^2.CH^3.HJ$, über, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Nimmt man aus demselben durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd das Jod weg, so erhält man das in Wasser leicht lösliche, gut krystallisirende Hydrat des *Strychninmethylammoniumhydroxydes* (Strychninmethyliumhydroxydes):

$$2(C^{21}H^{21}N^2O^2.CH^3.HJ) + OH^2 + Ag^2O = 2AgJ + 2(C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3.OH)$$

Strychninmethyliumhydroxyd.

Letzteres fällt aus manchen Salzen der Schwermetalle Oxyde oder ihre Hydrate, aus Alaunlösung die Thonerde.

Kocht man Strychninsulfat mit Kaliumnitrit in wässeriger Lösung, bis kein Stickgas mehr entweicht, und setzt Ammoniak zu, so fallen Flocken nieder, welche, in siedendem Weingeiste gelöst, nach dem Erkalten gelbe Krystalle von *Oxystrychnin*,

$C^{21}H^{28}N^2O^6$, und hernach rote von *Bioxystrychnin*, $C^{21}H^{26}N^2O^7$, liefern.

Geschichte. Das Strychnin wurde zuerst 1818 von PELLETIER und CAVENTOU aus den Ignatiussamen, dann aus den Strychnossamen (Nux vomica) und der sogenannten falschen Angosturarinde (von *Strychnos Nux vomica)*, sowie auch aus dem javanischen Pfeilgifte von *Strychnos Tieuté* LESCHENAULT erhalten. Jene Rinde hatte man irrigerweise von *Brucea* ferruginea L'HÉRITIER (Br. antidysenterica MILLER), einer abessinischen Simarubacee, abgeleitet und deshalb das neben Strychnin darin bis zu 2 pC vorkommende Alcaloïd *Brucin* benannt. Brucea erinnert an den englischen Reisenden JAMES BRUCE (1769 bis 1771).

Der Apotheker EUGEN MARCHAND in Fécamp entdeckte 1843 die prachtvolle Reaction, welche mit concentrirter Schwefelsäure zerriebenes Strychnin bei der Berührung mit Bleihyperoxyd zeigt. OTTO ersetzte 1847 letzteres durch Kaliumdichromat.

§ 320. Strychninsulfat. — Strychninum sulfuricum.

Wenn man 2 Teile Strychnin mit 7 Teilen heissen Wassers zerreibt und bis zur Neutralisation Schwefelsäure von 1.88 sp. Gew. dazu tropft, so krystallisiren in der Kälte Quadratoctaëder, $SO^4H^2(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2 + 6\,OH^2$, heraus, welche bei 15° in 43 Teilen Wasser löslich sind. Die Auflösung sowohl, als auch das feste Sulfat besitzen merkwürdigerweise Circularpolarisation. Der Strychningehalt dieses Salzes beträgt 76.31 pC.

Dampft man seine Auflösung rasch ab, so können sich auch wohl, bei ungefähr 90°, Nadeln von der Zusammensetzung $SO^4H^2(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2 + 5\,OH^2$ ausscheiden. Diese bilden sich regelmässig, wenn man Strychnin in der Wärme mit dem fünffachen Gewichte Weingeist (0.81 sp. Gew.) und der zur Neutralisation erforderlichen Menge Schwefelsäure (1.83) in Lösung bringt. Das Salz mit 5 Mol. Wasser enthält 78.04 pC Strychnin.

Bei Überschuss von Schwefelsäure entstehen Nadeln des sauren Sulfates $SO^4H^2(C^{21}H^{22}N^2O^2)+2OH^2$, in welchen 71.36 pC Strychnin enthalten sind.

§ 321. Strychninnitrat. — Strychninum nitricum.

Darstellung. Man reibt 7 Teile Strychnin mit 50 Teilen heissem Wasser an und fügt nach und nach gegen 5 Teile Salpetersäure von 1.185 sp. Gew. bei, oder soviel, als erforderlich ist, um das Strychnin in Lösung zu bringen. Nach dem langsamen Erkalten schiessen Nadeln des neutralen Nitrates an; die Mutterlauge liefert bei vorsichtigem Eindampfen noch mehr davon.

Zusammensetzung:	Strychnin	334	84.13
	NO^3H	63	15.87
$NO^3H(C^{21}H^{22}N^2O^2)$		397	100.00

Eigenschaften. Das Strychninnitrat ist luftbeständig und zersetzt sich erst bei Temperaturen über 140°. Zur Auflösung desselben sind erforderlich 80 Teile Wasser von 17°, 3 Teile bei 100°, 88 Teile Weingeist (0.88) bei 17° und 2 bei 75°. 30 Teile entwässertes Glycerin vermögen 1 Teil Strychninnitrat bei 17° in Lösung zu behalten. In Äther und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich.

Die wässerige Auflösung desselben zeigt zu Reagentien das in § 319 angegebene Verhalten; Alkalien erzeugen darin Niederschläge, die sich im Überschusse des Fällungsmittels nicht auflösen. Kocht man ein Körnchen Strychninnitrat, seine Lösung oder einen mit dieser getränkten Papierstreifen mit Salzsäure von 1.12 sp. Gew., so färbt sich die Flüssigkeit schön rot. Wenn man daher in siedende Salzsäure, welche durch Indigo schwach blau gefärbt ist, Strychninnitrat einträgt, um die Salpetersäure nachzuweisen, so tritt nach Zerstörung des Indigos jene blutrote, bald in braun übergehende Farbe auf.

Wenn man Strychninnitrat mit Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) übergiesst, schüttelt und eine gesättigte Auflösung von Eisen-

vitriol darauf fliessen lässt, so kommt nicht die dunkle Zone zum Vorscheine, welche für Nitrate sonst so sehr bezeichnend ist. Eine gesättigte Lösung des Strychninnitrates wird auf Zusatz von gleichviel Schwefelsäure braun, lässt aber, nach der Abkühlung mit Eisenvitriollösung überschichtet, ebensowenig jene schwarze Zone erkennen.

Mischt man Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure und schiebt in das (durch die Säure an der Wand nicht benetzte) Rohr einen befeuchteten Streifen Jodkalium-Stärkepapier, so wird durch die sich nun entwickelnde salpeterige Säure oder Untersalpetersäure Jod frei und man erhält blaue Jodstärke. Führt man jedoch diesen Versuch mit Strychninnitrat und Schwefelsäure aus, so zeigt das Papier keine blauen Flecke. Wohl aber lassen sich solche hervorrufen, wenn man noch ein Stückchen Kupferdraht in die Schwefelsäure bringt, welche das Strychninnitrat enthält und im Wasserbade erwärmt. Die Säure des Strychninnitrates lässt sich aber vermittelst der Jodstärke-Reaction nachweisen, wenn man ein Körnchen des trockenen Salzes in einem Glasrohre erhitzt, in welchem ein feuchter Streifen Jodkalium-Stärkepapier steckt.

Auch mit Hülfe von Brucin erhält man die für Salpetersäure bezeichnende Rotfärbung (§ 322, S. 525), wenn man dasselbe zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Strychninnitrates gibt und schwach erwärmt. Um die Reaction mit den geringsten Mengen des Nitrates zu erhalten, muss man dieses in möglichst wenig Wasser gelöst, oder trocken mit einigen ccm Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) zusammenbringen und mit einer gesättigten Auflösung von Brucin in Wasser überschichten; eine gelinde, durch vorsichtiges Zumischen der Schwefelsäure eintretende Erwärmung der Flüssigkeit ist hierbei förderlich. Immerhin geht die Reaction sehr rasch vorüber.

Mit besserem Erfolge kann zur Nachweisung der Salpetersäure im Strichninnitrate das Diphenylamin, $C^6H^5(NH)C^6H^5$, herbeigezogen werden. Man zerreibt 0.01 g desselben mit wenigen Tropfen Wasser und fügt 5 ccm Schwefelsäure (1.84 sp.

Gew.) bei. Lässt man einen Tropfen der concentrirten wässerigen Auflösung eines Nitrates an die Oberfläche der Schwefelsäure gleiten, so nimmt diese eine sehr dunkelblaue Farbe an, welche sich stundenlang hält (I. 151).

Zerlegt man das Strychninnitrat mit Natronlauge, so kann die Salpetersäure im Filtrate in beliebiger Art nachgewiesen werden.

Das Strychninnitrat eignet sich auch nicht unter allen Umständen gut zu der oben, § 319, S. 516, erwähnten Reaction auf Strychnin vermittelst Kaliumchromat und anderen Oxydationsmitteln. Es ist besser, die Auflösung des Nitrates mit Picrinsäure zu fällen und die für Strychnin characteristische Farbenreation, wie oben S. 517 angegeben, mit dem Picrat auszuführen. Doch stellt sich auch bei dem Nitrat die Färbung mit vollkommener Schärfe ein, wenn man dessen gesättigte Wasserlösung auf die durch Chromsäure gefärbte Schwefelsäure von 1.554 sp. Gew. (S. 515) fliessen lässt.

§ 322. Brucin.

Vorkommen. Im Holze und in der Rinde des Bidara Laut, *Strychnos ligustrina* Blume, auf Java kommen bis zu 2.26 pC Brucin ohne Strychnin vor; sonst findet man gewöhnlich, wie Seite 512 erwähnt, beide Alcaloïde zusammen.

Darstellung. Um das *Brucin* aus den weingeistigen Flüssigkeiten zu gewinnen, welche man nach § 319, S. 513 bei der Verarbeitung der Brechnüsse erhält, dampft man dieselben mit 2 Teilen Kaliumdioxalat und Tierkohle zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand in der Kälte, wo möglich bei 0°, mit seinem vierfachen Gewichte absoluten Alcohols und wäscht ihn auf dem Filtrum mit solchem, bis er farblos abläuft. Das nun auf dem Filtrum gebliebene Brucinoxalat löst man in warmem Wasser, verjagt den Weingeist vollständig, fügt 1 Teil Magnesia bei und digerirt einige Tage lang. Dem Niederschlage wird nach dem Abgiessen der Flüssigkeit das Brucin vermittelst Weingeist von 0.830 sp. Gew. entzogen und

die Lösung zum Verdunsten hingestellt. Das Brucin scheidet sich anfangs in öliger Form aus, krystallisirt aber in kurzer Zeit.

Man kann auch wohl die Brechnüsse mit schwach angesäuertem Weingeiste ausziehen, die Basen mit Magnesia fällen, in Weingeist auflösen, mit Essigsäure neutralisiren und zur Trockene verdampfen. Der Rückstand wird mit Wasser befeuchtet, nochmals eingetrocknet; er verliert bei mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens die mit dem Strychnin verbundene Essigsäure, so dass man schliesslich mit Wasser Brucinacetat ausziehen kann, welchem nur wenig Strychnin beigemengt ist. Die weitere Reinigung des Brucins nimmt man mit Hülfe des Kaliumdioxalates vor, wie oben erwähnt.

Zusammensetzung. $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4\,OH^2$. — Krystallwasser 15.45 pC.

Eigenschaften. Das Brucin bildet beim Erkalten einer in der Siedehitze gesättigten, wässerigen Lösung weisse, federartige Krystalle, welche entwässert bei 178° schmelzen. Sie lösen sich in ungefähr 150 Teilen siedenden Wassers; bei anhaltendem Kochen des Brucins mit Wasser, besonders mit alcalischem, erleidet es Zersetzung.

Die von dem Hydrate abgegossene, wässerige Lösung des Brucins reagirt alcalisch und schmeckt sehr bitter. Dichromsaures Kalium und Kaliumsulfocyanat erzeugen darin keine Niederschläge, wohl aber Picrinsäure und Sublimat; lässt man auf die wässerige Brucinlösung Bromdämpfe fallen, so färbt sie sich vorübergehend rot. Erwärmt man in einem Schälchen eine Auflösung von Quecksilberoxydulnitrat in dünner Schicht schwach im Wasserbade und gibt wässerige Brucinlösung dazu, so tritt vom Rande her allmählich schön rote, beständige Färbung ein, welche selbst durch langsames Eintrocknen nicht aufgehoben wird. Kein anderes der hier in Betracht kommenden Alcaloïde verhält sich so.

Nicht allzuverdünnte Auflösungen von Brucinsalzen werden durch dichromsaures Kalium und Kaliumsulfocyanat krystallinisch gefällt; ersterer Niederschlag löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

In Schwefelsäure von ungefähr 1.84 sp. Gew. löst sich das Brucin mit schwacher Rosafarbe auf, in *Salpetersäure* von mindestens 1.05 sp. Gew. mit blutroter, rasch in rot verblassender Farbe, wozu nur ausserordentlich wenig Brucin erforderlich ist. Diese Rotfärbung geht so weit, dass selbst sehr geringe Mengen Salpetersäure, auch bei Gegenwart von anderen Säuren und Salzen, mit Hülfe des Brucins aufgefunden werden können (§ 41. I., S. 150). Doch muss berücksichtigt werden, dass die Rotfärbung bei Anwesenheit von Brucin auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. durch Chlorwasser, Chlorsäure, Chromsäure, Kaliumferricyanid u. s. w. ebensogut veranlasst wird. Wenn man ein Körnchen des letzteren oder ein wenig Kaliumchromat (gelbes oder rotes) in einem Tropfen Wasser auflöst und Schwefelsäure von nur 1.554 sp. Gew. (vergl. § 319, S. 515) oder concentrirte Phosphorsäure zugibt, bis die gelbe Farbe der Mischung kaum noch erkennbar ist, so entsteht in dieser Flüssigkeit die schönste Rotfärbung, wenn man Brucin mit derselben in Berührung bringt. Diese Reaction wird noch empfindlicher, wenn man Kaliumchromat in Eisessig auflöst, bis dieser kaum eben eine gelbe Farbe zu zeigen beginnt, das Brucin oder Brucinsalz dazu gibt und nun Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) in die Mischung tropft.

Das Brucinnitrat $NO^3H . C^{23}H^{26}N^2O^4 + OH^2$, welches man durch Zersetzung des Baryumnitrates vermittelst Brucinsulfat in schönen Krystallen erhält, nimmt nur auf Zusatz von Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln rote Farbe an. Wenn man das Brucinnitrat in Wasser löst und mit concentrirter Schwefelsäure verdünnt, so wird die farblose Lösung rot, sobald man auch nur $^1/_{80\,000}$ Salpetersäure, s. B. in Form eines Nitrates, zusetzt.

Durch Strychnin, welches dem Brucin beigemischt sein kann, wird die Rotfärbung erst dann verhindert, wenn das Gewicht des Strychnins ungefähr zehnmal mehr beträgt.

Wässerige Lösungen von Brucinsalzen werden durch Chlorwasser ohne Trübung schön rot gefärbt, durch Brom schmutzig gelbrot gefällt, während in Auflösungen von Strychnin-

salzen auf Zusatz von Chlor und Brom weisse Niederschläge entstehen. Auch die durch Chlorwasser bewirkte Rotfärbung geht augenblicklich vorüber, dampft man aber Brucin mit Chlorwasser ein, so bleibt ein roter Rückstand.

Übergiesst man Brucin mit Salpetersäure von 1.40 sp. Gew., so entstehen unter heftiger Einwirkung und Rotfärbung Wasser, Stickoxyd, Oxalsäure, Salpetrigsäuremethylester und Kakotelin:

$$C^{23}H^{26}N^2O^4 + 5NO^3H = 2OH^2 + 2NO + C^2H^2O^4 + CH^3NO^2 + C^{20}H^{22}N^4O^9$$

Kakotelin.

Nach Beendigung der nötigenfalls durch Abkühlung gemässigten Reaction und Verdünnung mit Wasser kann das ausgeschiedene Kakotelin aus heisser, verdünnter Salpetersäure krystallisirt erhalten werden; es löst sich in Alcalien und in Säuren.

Wird die mit Salpetersäure gerötete und hierauf in gelb verblasste Brucinlösung mit wenig Wasser schwach erwärmt und nach dem Erkalten ein Körnchen Zinnchlorür darauf gestreut oder farbloses Schwefelammonium beigefügt, so färbt sich das Gemisch auf einige Zeit prächtig violett. Schwefelwasserstoff fällt aus jener gelb gewordenen Brucinlösung violette Flocken; mit Schwefeldioxyd gesättigt, gibt dieselbe nach einiger Zeit violette Krystallnadeln. In einer Auflösung des Brucins in absolutem Alcohole wird bei Siedehitze durch Salpetersäure von 1.4 sp. Gew., welche man mit gehöriger Vorsicht tropfenweise zusetzt, ein roter, amorpher Niederschlag von *Dinitrobrucin*, $C^{23}H^{24}(NO^2)^2N^2O^4$, ausgeschieden. Diese in Wasser und Säuren reichlich lösliche Verbindung wird von Alcohol nur wenig, von Äther so gut wie gar nicht aufgenommen.

Wenn man eine Auflösung des Brucins in verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze nach und nach mit Kaliumdichromat versetzt, dann die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat wegnimmt und das Filtrat concentrirt, so lässt sich daraus vermittelst Platinchlorid eine Platinverbindung fällen, aus welcher durch Schwefelwasserstoff eine rote, krystallisirbare

Substanz, $C^{16}H^{18}N^2O^4$, isolirt werden kann. Das gleiche Product erhält man auch in derselben Art aus Strychnin. Indem jenes vom Brucin abgespalten wird, bleibt von dessen Molecül der Rest C^7H^8 übrig, während im Falle des Strychnins nur ein Rest C^5H^4 in Betracht zu ziehen ist. Die weitere Erforschung dieser beiden Gruppen wird demnächst wohl zu einem Einblicke in den Aufbau des Brucins und des Strychnins führen.

Auf 140° mit concentrirter Salzsäure erhitzt, liefert das Brucin Chlormethyl, CH^3Cl, nicht so das Strychnin; dieses gibt nur CO^2.

Geschichte. Siehe bei Strychnin.

§ 323. Veratrin.

Vorkommen. Bis zu ungefähr $2^1/_4$ pC im Sabadillsamen (von *Schoenocaulon officinale* Asa Gray; Synon.: Sabadilla officinarum Brandt). Dass das Veratrin in anderen Pflanzen, wo man es anfangs gefunden haben wollte, auch vorkomme, hat sich nicht bestätigt. Die Rhizome von *Veratrum album* L., *V. viride* Aiton und *V. californicum* Durand z. B. enthalten nicht Veratrin, sondern andere Alcaloïde, namentlich *Jervin*.

Darstellung des rohen Veratrins. Der gepulverte Same wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, welchem man 5 pC Schwefelsäure von 1.88 sp. Gew. zusetzt, um den Schleim durch Zuckerbildung zu verflüssigen, so dass man leicht weiter zu behandelnde Auszüge erhält. Diese werden jedesmal heiss colirt, abgekühlt, nach einiger Zeit klar abgegossen und auf das Gewicht des in Arbeit genommenen Samens eingedampft. Nach dem Absetzen und Filtriren erwärmt man die gesamte Flüssigkeit zum Kochen, fällt das Veratrin mit Ammoniak und wäscht es mit heissem Wasser, bis dieses ungefärbt abfliesst. Das getrocknete Alcaloïd wird mit Äther ausgezogen, dieser verdunstet, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgelöst und bei Siedehitze Ammoniak im Überschusse zugesetzt. Nach Wiederholung dieses Verfahrens erhält man ein rein weisses Pulver.

Zur Darstellung kleiner Mengen Veratrin ist es sehr empfehlenswert, das mit Bimstein oder Kieselgur gemengte Pulver des von Fett befreiten Sabadillsamens in einem geeigneten Extractionsapparate mit Äther zu erschöpfen, welchem man ein wenig Ammoniak von 0.98 sp. Gew. beigibt. Der Äther hinterlässt nach dem Verdunsten beinahe rein weisses Alcaloïd.

Eigenschaften. Das rohe Veratrin ist ein weisses, amorphes Pulver; von heissem Wasser, welches man anhaltend mit pulverigem Veratrin schüttelt, zuletzt kocht, wird so wenig aufgenommen, dass 1560 Teile der Lösung nur 1 Teil Veratrin enthalten. Diese schmeckt nicht bitter, sondern rein scharf, den Schlund stark zusammenziehend und färbt rotes Lackmuspapier nur langsam blau.

Auf Zusatz von Gerbsäure oder Jodkalium-Jodquecksilber entstehen geringe Fällungen in dieser Veratrinlösung, Picrinsäure erzeugt darin nur eine leichte Trübung.

Das rohe Veratrin löst sich reichlich in Weingeist und Chloroform, weniger leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Amylalcohol, noch weniger in Glycerin oder leichtflüchtigem Petroleum.

Keine dieser Lösungen liefert in der Regel Krystalle. Die weingeistige Lösung reagirt stark alcalisch und dreht die Polarisationsebene nicht.

Wenn man das rohe Veratrin mit verdünnter Salzsäure sättigt und die genau neutralisirte Auflösung soweit verdünnt, dass sie in 15 Teilen 1 Teil Veratrin enthält, so wird in derselben durch Platinchlorid ein Niederschlag erzeugt. Letzterer löst sich auf, wenn ein gleiches Volum Weingeist oder ungefähr 10 Volumina Wasser zugesetzt werden. Durch Gerbsäurelösung wird jene Veratrinhydrochlorid-Lösung gefällt, aber nicht mehr bei erheblich grösserer Verdünnung, auch ist das gerbsaure Veratrin im Überschusse der Gerbsäure löslich, weniger in Salzsäure. Durch Natron wird Veratrin aus seinen Salzlösungen gefällt, aber von einer grösseren Menge verdünnter Natronlauge (ungefähr 1.07 sp. Gew.) leicht klar aufgenommen.

Zu Schwefelsäure und Salzsäure verhalten sich die Veratrinsalze wie die freie Base.

Wird Veratrin aus saurer Lösung in der Kälte durch Ammoniak gefällt, so löst es sich beim Auswaschen mit Wasser allmählich auf, scheidet sich aber bei Siedehitze, sowie auch beim Abdunsten des Ammoniaks, amorph ab und geht nach völligem Erkalten beim Schütteln wieder in Lösung. Bei einer gewissen Concentration der wässerigen Auflösung, besonders bei Gegenwart von wenig Salmiak, können durch Ammoniak feine Nadeln ausgefällt werden. Hiernach ist das Alcaloïd in heissem und in ammoniakalischem Wasser weniger löslich als in kaltem und reinem Wasser.

In concentrirter Schwefelsäure ballt sich das Veratrin zusammen, nimmt rein gelbe Farbe an, welche bald in rotgelb, dann in rot mit violettem Schein übergeht und endlich schwindet. Zerreibt man das Veratrin mit der Säure, so zeigt die gelbe, nach wenigen Minuten gelbrote Auflösung von oben betrachtet, prächtig grünlich gelbe Fluorescenz, welche bei Verdünnung mit concentrirter Schwefelsäure noch deutlicher hervortritt. Wie alle derartigen Färbungen geht auch diese sehr weit; 1 Teil Veratrin in 500 000 Teilen concentrirter Schwefelsäure gibt eine deutlich fluorescirende und in 4 cm dicker Schicht stark und dauernd rot gefärbte Lösung, welche sogar noch beträchtlich weiter verdünnt werden kann, ohne jene Eigenschaften zu verlieren. Bei Verdünnung bis zu 1 Million ist immer noch eine rötliche Färbung zu bemerken. Sobald die Schwefelsäurelösung des Veratrins in rot übergeht, verändert sich auch die Fluorescenz, wird weniger auffallend und verschwindet endlich. Auch die rote Auflösung des Veratrins in Salzsäure oder Phosphorsäure fluorescirt nicht so stark als die gelbe Lösung in Schwefelsäure; aber auf Zusatz von Eisessig tritt auch in der ersteren die stärkste grüne Fluorescenz auf.

In rauchender Salzsäure und in solcher von 1.18 sp. Gew. löst sich das Veratrin ohne Färbung; erstere nimmt beim Stehen, letztere beim Erwärmen dunkelrote Farbe an, welche selbst nach Jahr und Tag nicht verschwindet und

sich auch beim Eindampfen zur Trockne erhält. Sättigt man eine Auflösung des Veratrins in Chloroform mit wasserfreiem Chlorwasserstoff und schüttelt mit Wasser, so enthält letzteres nunmehr das Salz einer neuen, sehr schwachen Base, die durch Ammoniak in grau-grünlichen Flocken ausgeschieden wird und ebensowenig krystallisirt wie ihre Salze. In concentrirter Schwefelsäure löst sich diese Base mit violetter Farbe.

Wässerige Phosphorsäure, welche man im Wasserbade concentrirt, nimmt das Veratrin ebenfalls mit prachtvoll dunkelroter Farbe auf; gleichzeitig entwickelt sich ein an Johannisbrot erinnernder Geruch.

Wenn man 1 Milligramm Veratrin in einem Reagirrohre vermittelst eines Glasstabes in wenigen Tropfen Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) zerreibt, sogleich ungefähr 1 mgr Zucker zufügt und die Mischung in möglichst dünner Schicht über die Wand des Rohres ausbreitet, so nimmt dieselbe grüne, dann blaue Farbe an, welche im Laufe einer Stunde in violett und lila, zuletzt in braun übergeht. Liegt das Alcaloïd nicht rein vor, so tritt die blaue Farbe nicht auf.

Das in den Veratrum-Arten enthaltene *Jervin* verhält sich zu Schwefelsäure und Rohrzucker wie das Veratrin.

Auflösungen der Veratrinsalze zeigen anfangs rein bitteren Geschmack, worauf sich erst die brennende Schärfe entwickelt, welche die wässerige Lösung des rohen Alcaloïdes ohne Bitterkeit darbietet.

Das Veratrin bewirkt heftige Reizung der Nasenschleimhäute und der Augen, so dass bei der Beschäftigung mit demselben die grösste Vorsicht geboten ist.

Zusammensetzung. Aus dem oben beschriebenen, rohen Veratrin lassen sich zwei procentisch gleich zusammengesetzte Alcaloïde gewinnen. Das *reine Veratrin* oder *Cevadin* wird erhalten, indem man die auf 70° erwärmte Auflösung des rohen Alcaloïdes in Weingeist (0.88 sp. Gew.) bis eben zur Trübung mit warmem Wasser versetzt, hierauf mit der möglichst geringen Menge Weingeist wieder klärt und bei 60° zu lansgamer Verdunstung hinstellt. Aus der von dem nach und

nach entstehenden Krystallmehle abgegossenen Flüssigkeit lässt sich in gleicher Weise noch mehr Cevadin gewinnen, doch erhält man im ganzen nicht eine grössere Ausbeute als $^1/_8$ des Rohmateriales in Form von Nadeln oder auch octaëderähnlichen Krystallen; beide verlieren, obwohl wasserfrei, nach kurzer Zeit ihre Durchsichtigkeit.

Das Cevadin oder reine Veratrin schmilzt bei 205° und verhält sich zu den Reagentien, wie oben von dem rohen Veratrin angegeben ist. In verdünntem Weingeist mit Baryumhydroxyd gekocht, spaltet sich das erstere folgendermassen: $C^{32}H^{49}NO^9 + 2\,OH^2 = C^5H^8O^2 + C^{27}H^{45}NO^9$
Cevadin. Angelicasäure. Cevin.

Das *Cevin* (oder Cevidin) ist eine amorphe, bei 185° schmelzende Masse von alkalischer Reaction, welche mit Zucker und Schwefelsäure nur eine rötlich braune Färbung gibt, sonst aber die Reactionen des Veratrins zeigt. Das Pulver des Cevins reizt nicht zum Niesen.

Lässt man die Flüssigkeit, welche das Cevadin geliefert hat, so weit eindunsten, dass sie den Alcohol verliert, so fällt eine amorphe Masse heraus, welche nicht viel anders zusammengesetzt ist, als das rohe Veratrin. Aus der wässerigen Flüssigkeit aber scheidet sich das amorphe, gelblich weisse *Veratridin* ab, welches sich zu Reagentien so verhält, wie das Cevin. Dagegen reizt der Staub des Veratridins zum Niesen. Im Gegensatze zu dem rohen Veratrin löst sich das Veratridin nicht reichlich in Äther auf, wohl aber schon in 33 Teilen Wasser von 15°. In der wässerigen Lösung verwandelt es sich nach und nach, rascher bei 100°, in veratrumsaures *Veratroïn*:

$2\,C^{32}H^{49}NO^9 + 4\,OH^2 = C^9H^{10}O^4 . C^{55}H^{92}N^2O^{16} + 2\,OH^2$
Veratridin. Veratrumsäure. Veratroïn.

Das Veratroïn ist eine gelblich weisse, amorphe Masse, welche sich spärlich in Wasser, reichlich in Äther, Alcohol, Chloroform, Benzol, leichtflüchtigem Petroleum und Schwefelkohlenstoff löst. Den Reagentien gegenüber verhält sich das Veratroïn so wie das rohe und das reine Veratrin und

besitzt auch die gleiche niesenerregende Wirkung. Die Veratrumsäure ist dimethoxylirte Protocatechusäure: $C^6H^3(OCH^3)^2COOH$.

Sabadillin, Cevadillin, Sabatrin sind noch nicht genügend untersuchte Basen des Sabadillsamens.

Die *Prüfung* des Veratrins auf andere Alcaloïde kann sich zunächst darauf stützen, dass es bei kurzem Aufkochen mit Wasser an dieses nur sehr wenig abgibt; die oben erwähnten Reagentien dürfen im abgekühlten Filtrate nur Spuren von Alcaloïd anzeigen. Manche andere Alcaloïde würden so reichlich in Wasser übergehen, dass sie entweder beim Erkalten auskrystallisiren, oder z. B. mit Picrinsäure sogleich oder nach kurzer Zeit deutliche Niederschläge liefern würden. In Essigsäure von 1.041 sp. Gew. muss das Veratrin vollkommen löslich sein; das durch Ätzlauge aus dieser Flüssigkeit gefällte Veratrin wird nach reichlichem Zusatze von Lauge fast klar aufgelöst. Ferner muss es sich in den oben, Seite 528, genannten Flüssigkeiten auflösen.

Geschichte. W. MEISSNER stellte Anfangs 1819 einen basischen Stoff aus dem Sabadillsamen dar und nannte ihn Sabadillin, da ihm Veratrin nicht passend erschien, bevor dieselbe Substanz auch in Veratrum album aufgefunden sei. MEISSNER führte bei dieser Gelegenheit den Ausdruck *Alcaloïd* in die Wissenschaft ein. Ohne diese Untersuchung zu kennen, fanden auch PELLETIER und CAVENTOU im Juli 1819 „Veratrin" im Sabadillsamen auf, dessen Stammpflanze damals *Veratrum officinale* SCHLECHTENDAL hiess; die französischen Chemiker machten ihre Entdeckung schon im August 1819 bekannt, bevor MEISSNER die seinige veröffentlicht hatte, daher die Bezeichnung Veratrin Eingang fand.

G. MERCK gelang es 1855, ein krystallisirtes Alcaloïd (Cevadin?) aus Sabadilla darzustellen. 1832 machte zuerst OSSIAN HENRY auf das Verhalten des Veratrins zu Schwefelsäure aufmerksam; WEPPEN ermittelte 1874 die prachtvolle Reaction mit Zucker und Schwefelsäure. Dass Veratrin in der Wärme durch Salzsäure rot gefärbt wird, fand TRAPP in

Petersburg 1862. WRIGHT und LUFF zeigten 1878, dass das käufliche Veratrin ein Gemenge ist, dessen weitere Erforschung vorzüglich E. SCHMIDT seit 1877 durchgeführt hat.

§ 324. Atropin.

Bildung. Wird tropasaures Tropin (Seite 539) in 20 Teilen Wasser gelöst, mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade getrocknet und während mehrerer Tage sehr oft wiederholt der gleichen Behandlung unterworfen, so scheidet sich öliges Tropid aus, wenn man die Auflösung des Rückstandes mit sehr wenig Kaliumcarbonat beinahe neutralisirt. Nach der Beseitigung des Tropides erhält man durch vollständige Neutralisirung der Flüssigkeit einen ferneren, öligen, aber bald krystallisirenden Niederschlag von Atropin.

Vorkommen. Das Atropin und die mit ihm isomeren Alcaloïde sind der Familie der Solanaceen eigen; in *Atropa Belladonna* L. ist das erstere, begleitet von geringen Mengen *Hyoscyamin* (und dem nicht isomeren *Belladonnin*), bis zu etwas mehr als $^1/_2$ pC, auf getrocknete Wurzel, Blätter, Früchte oder Samen bezogen, enthalten. In *Datura Stramonium* kommt, besonders im Samen, ungefähr $^1/_5$ pC jenes Alcaloïdgemenges „*Daturin*“ vor, welches auch in den Samen der *Datura arborea* L. und vermutlich noch anderer Datura-Arten zu finden ist. Die Samen des *Hyoscyamus niger* und *H. albus* liefern gleichfalls Atropin neben Hyoscyamin und Hyoscin. In der australischen *Duboisia myoporoïdes* ROB. BROWN ist nur Hyoscyamin („Duboisin“) vorhanden. *Scopolia japonica* MAXIMOWICZ enthält Atropin und wahrscheinlich auch die anderen mydriatischen Basen; gleiches gilt vermutlich auch von ihren europäischen Verwandten *Sc. atropoides* SCHULTES (Sc. carniolica JACQUIN) und den *Mandragora*-Arten der Mittelmeerländer.

Von ihren sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften abgesehen, stimmen die genannten Alcaloïde auch in ihrer mydriatischen (Pupille erweiternden) Wirkung miteinander überein.

Darstellung. Zur Gewinnung des *Atropins* eignet sich Atropa Belladonna am besten, weil hier dieses Alcaloïd vorzuherrschen pflegt; die nicht über drei Jahre alte Wurzel gibt das vorzüglichste Rohmaterial ab, weil sie ausserdem wenig störende Bestandteile enthält, namentlich nicht Farbstoffe.

Die fein gepulverte Belladonnawurzel zieht man wiederholt mit warmem Weingeiste (0.880 sp. Gew.) unter Zusatz von 4 pC Calciumhydroxyd aus; durch das letztere wird das Alcaloïd in Freiheit gesetzt und vor dem Einflusse freier Säure geschützt. Der Auszug wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure bis zu eben beginnender saurer Reaction versetzt und von dem Alcohol befreit, wobei auch Fett und Harz zur Abscheidung gelangen. Eine weitere Reinigung dieser Auflösung, in welcher die Alcaloïde in Form von Sulfaten vorhanden sind, wird erzielt, indem man die Flüssigkeit wiederholt mit Äther oder leichtflüchtigem Petroleum durchschüttelt. Versetzt man alsdann die Sulfatlösung mit Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat in so geringer Menge, dass jene nur sehr schwach alcalisch reagirt und eine geringe Trübung darbietet, so lassen sich noch andere Unreinigkeiten abfiltriren. Nunmehr erst macht man das klare Filtrat entschieden alcalisch und gewährt dem Rohatropin in der Kälte Zeit zur vollständigen Abscheidung. Dasselbe wird nach dem Trocknen, mit wenig Wasser angerührt, abgepresst und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung in Weingeist von ungefähr 0.890 sp. Gew. aufgelöst. Zu der Auflösung tropft man Wasser, bis sich eben eine Trübung zeigt, welche vermittelst einiger Tropfen Alcohol zu beseitigen ist, worauf man die Flüssigkeit der langsamen Verdunstung überlässt. Die in derselben anschiessenden Krystalle unterwirft man wiederholt dem gleichen Reinigungsverfahren, bis das Atropin in farblosen, glänzenden Nadeln oder Säulen erscheint. Die übrigen Basen bleiben schliesslich in den Mutterlaugen zurück.

Will man die Wurzel oder das Kraut der Belladonna in frischem Zustande verarbeiten, so kann man dieselben mit der erforderlichen Menge Wasser zerquetschen und wiederholt

auspressen. Die Alcaloïde gehen in Form eines leicht löslichen Salzes in die Filtrate über, welche man angemessen concentrirt und mit dem doppelten Volum Weingeist von 0.880 sp. Gew. mischt. Mit der klar abgegossenen Flüssigkeit verfährt man wie oben, oder macht sie alcalisch, nachdem der Alcohol abgezogen ist, und führt die Alcaloïde in Äther oder Chloroform über.

Auch aus dem Stechapfelsamen, in welchen jedoch das Hyoscyamin reichlicher vorhanden ist, als das Atropin, lässt sich das letztere nach dem angegebenen Verfahren erhalten, und neuerdings scheint in Europa auch die Wurzel der japanischen Scopolia auf Atropin verarbeitet zu werden.

§ 325.

Zusammensetzung.	17 C	204	70.6
	23 H	23	7.9
	N	14	4.9
	3 O	48	16.6
	$C^{17}H^{23}NO^3$	289	100.0

Eigenschaften. Die Krystalle des Atropins schwimmen auf Schwefelkohlenstoff, sinken aber in Wasser unter. Sorgfältig getrocknet schmelzen sie bei 115°.5 und erstarren beim Erkalten wieder zu Krystallen. Erhitzt man das Atropin in einem Glasrohre weiter, so verbreitet es sich über die Wandungen, ohne sich stark braun zu färben, und gibt schwere, alcalisch reagirende Dämpfe von eigentümlichem, nicht angenehmem Geruche aus, welcher einigermassen an denjenigen von Pilzen erinnert. Mit Wasserdämpfen kann das Atropin übergetrieben werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Schüttelt man Wasser bei 23° mehrere Tage lang mit viel überschüssigem Atropin, so enthalten 600 Teile der Flüssigkeit 1 Teil Atropin in Lösung. Diese reagirt stark alcalisch und schmeckt rein bitter, weder kratzend, noch scharf; sie hinterlässt beim Eindampfen krystallisirtes Alcaloïd. Eine wässerige Lösung, welche bei Siedehitze 1/85 Atropin aufgenommen hat,

ruft ein peinliches Gefühl der Trockenheit und des Würgens im Schlunde hervor. Das Atropin wirkt besonders auffallend auf die Pupille, welche es sehr stark ausdehnt; durch einen einzigen Tropfen einer Lösung, welche in 130000 Teilen Wasser 1 Teil Atropin in freiem Zustande oder in Form eines Salzes enthält, wird schon jene mydriatische Wirkung herbeigeführt.

Das Atropin löst sich sehr leicht in Chloroform, Alcohol, Amylalcohol, in 50 Teilen Äther, auch in Glycerin, nur wenig in Schwefelkohlenstoff.

Die wässerigen Lösungen der Atropinsalze drehen die Polarisationsebene schwach nach links, nicht aber die Auflösung des freien Alcaloïdes in 35 Teilen Wasser.

Obwohl das Atropin die Säuren zu neutralisiren vermag, hält es immerhin z. B. Essigsäure so schwach gebunden, dass sie sich beim Abdampfen einer Lösung des Acetates verflüchtigt; doch bilden sich bei freiwilligem Verdunsten Krystalle des Salzes.

Die bei 23° gesättigte wässerige Lösung des Atropins wird reichlich getrübt durch Brom, Sublimatlösung, Kaliumjodquecksilber, Kaliumbromquecksilber (30 g $HgBr^2 + 2\,KBr$ im Liter); die beiden letzteren Niederschläge krystallisiren sehr bald ausgezeichnet schön. Das durch Gerbsäure aus der wässerigen Atropinlösung gefällte Tannat löst sich im Überschusse von Tannin oder von Essigsäure sehr leicht auf, nicht in Atropinlösung. Durch Kaliumdichromat, Platinchlorid und durch Picrinsäure wird letztere nicht getrübt.

In siedendem Wasser verflüssigt sich das Atropin und löst sich reichlich auf; beim Erkalten scheidet es sich nicht ab, selbst nicht aus einer Lösung, welche $^1/_{80}$ desselben aufgenommen hatte. Durch Verdunsten einer solchen Lösung bleibt ein Syrup zurück, welcher erst nach längerem Verweilen im Wasserbade Krystalle liefert; der hierbei auftretende aromatische Geruch zeigt, dass das Alcaloïd unter jenen Umständen schon Zersetzung erleidet.

Heiss bereitete Atropinlösung von eben angegebenem Ge-

halte wird nach dem Erkalten durch Picrinsäure getrübt, nicht aber durch Kaliumdichromat, noch durch Platinchlorid.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Atropin ohne Färbung auf, selbst beim Erhitzen wird es nur braun.

Erwärmt man in einem Glasrohre wenige Milligramme Atropin oder Atropinsalz mit Schwefelsäure von 1.88 sp. Gew., bis sich die Mischung braun zu färben beginnt, und fügt sogleich, *ohne* die weitere Erhitzung zu vermeiden, ein gleiches Volumen Wasser bei, so entwickelt die aufschäumende Flüssigkeit einen angenehmen aromatischen, an Honig erinnernden Geruch, welcher nach Jahr und Tag noch wahrzunehmen ist, besonders wenn die Mischung wieder im Wasserbade erwärmt wird. Fügt man der Auflösung des Atropins in Schwefelsäure nach der Verdünnung ein wenig Kaliumdichromat oder Kaliumpermanganat zu, so lässt sich ein abweichender, ebenfalls sehr lieblicher Geruch wahrnehmen; bei Anwendung von *sehr wenig* Permanganat scheint Bittermandelöl zu entstehen, dessen Geruch tagelang wahrgenommen werden kann. Auch bei der Zersetzung des Atropins durch concentrirte Salzsäure oder Phosphorsäure tritt aromatischer Geruch auf.

Hierin liegt eine sehr bezeichnende Reaction des Atropins; sie gelingt *sicher*, selbst mit weniger als 1 mgr, wenn man das Alcaloïd zuerst im Röhrchen schmilzt, bis sich weisse Nebel zeigen, hierauf mit ungefähr 1.50 g Schwefelsäure bis zu beginnender Bräunung erhitzt und sogleich, aber vorsichtig 2 g Wasser zusetzt. Wenn man Atropin während einiger Stunden mit Wasser auf 130° erhitzt, so wird es ebenfalls unter Entwickelung des angenehm aromatischen Geruches zersetzt.

Mit ebenso geringen Mengen Atropin lässt sich folgende Reaction ausführen. Man zerreibt es mit gleichviel Natriumnitrat vermittelst eines Glasstabes, welchen man mit möglichst wenig Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) befeuchtet hatte, und breitet das Gemenge auf einer Porzellanplatte in dünner Schicht aus. Alsdann zerreibt man Natriumhydroxyd mit absolutem Alcohol und tropft diese Auflösung auf die Platte,

worauf sich eine schön rotviolette Färbung einstellt, besonders wenn man mit dem gleichen Glasstabe umrührt. Statt des Salpeters und der Schwefelsäure kann auch rauchende Salpetersäure dienen, mit welcher man das Atropin zur Trockne eindampft und dann erst mit Natriumhydroxydlösung befeuchtet.

1 mgr Atropin, zerrieben mit gleichviel Natriumnitrit und 3 Tropfen Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.), gibt ein gelbrotes Gemisch, welches in rotviolett und lila übergeht, wenn man allmählich wässerige Natronlauge (1.160 sp. Gew.) bis zum Überschusse zutropft.

Atropin in einer Mischung von 1 ccm Eisessig und 1 ccm Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) langsam bis zum Sieden erhitzt, gibt eine anfangs farblose, nach und nach aber gelbgrün fluorescirende Flüssigkeit; nach dem Erkalten lässt sich an derselben neben dem Geruche der Essigsäure auch jener oben, Seite 537, erwähnte eigentümliche, angenehme Geruch erkennen. Bringt man in jene saure Mischung vor dem Kochen ein Körnchen Salpeter, so nimmt dieselbe violette oder rote Farbe an, doch gelingt diese Reaction nicht immer.

Wird 1 mgr Atropin in 1 ccm Weingeist von 0.88 sp. Gew. aufgelöst und nach Zusatz von 1 ccm Sublimatlösung (27.1 g $HgCl^2$ im Liter) im Reagirrohre geschüttelt, so entsteht bald ein blassgelblicher Niederschlag von Oxychlorid (siehe bei Mononatriumcarbonat, § 76, S. 288), welcher sich in einer Stunde, rascher bei gelindester Erwärmung in rotes Oxyd verwandelt: $2(C^{17}H^{23}NO^3) + HgCl^2 + OH^2 = 2(C^{17}H^{23}NO^3.HCl) + HgO$. Bei Anwendung grösserer Mengen krystallisirt auch wohl, besonders in der Kälte, die weisse Verbindung $C^{17}H^{23}NO^3 HCl + HgCl^2$ heraus.

Andere Alcaloïde vermögen unter jenen Umständen nicht Quecksilberoxyd auszuscheiden. Mit dieser auffallenden alcalischen Wirkung des Atropins steht im Einklange, dass es sogar imstande ist, eine Rötung in Phenolphtaleïnlösung (0.318 g Phenolphtaleïn in 50 ccm Weingeist von 0.88 sp. Gew., der nicht sauer reagiren darf, und 50 ccm Wasser) hervorzubringen. Tränkt man Filtrirpapier mit dieser Lösung und legt nach

dem Trocknen ein Körnchen Atropin auf das Papier, so rötet sich dieses, sobald man das Alcaloïd mit Wasser befeuchtet. Giesst man Weingeist auf, so verschwindet die Rötung, stellt sich aber wieder ein, sowie der Alcohol abdunstet.

Ferner vermag das Atropin dem Calomel Chlor zu entziehen und die Bildung von schwarzem Quecksilberoxydul herbeizuführen, wenn man das Alcaloïd und den Calomel mit Wasser (2 Teile) und Weingeist von 0.880 sp. Gew. (1 Teil) zusammenschüttelt. Diese Reduction erfolgt weder in der Kälte, noch in der Wärme, wenn ein Gemisch von 3 Teilen Weingeist mit nur 1 Teil Wasser angewendet wird, tritt aber ein, wenn man den Versuch mit heissem Wasser allein anstellt; auch salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Atropin geschwärzt.

Dampft man Atropin mit Chlorwasser ein, so bleibt der Rückstand ungefärbt.

§ 326.

Zersetzungen. Wird Atropin bei 15° in rauchender Salzsäure gelöst, so findet man es nach einer Woche grösstenteils in *Tropasäure* und *Tropin* umgewandelt:

$$C^{17}H^{23}NO^3 + OH^2 = C^9H^{10}O^3 + C^8H^{15}NO.$$

Durch Erhitzung auf 120° wird diese Zersetzung in wenigen Stunden und vollständiger erreicht. Schüttelt man die etwas verdünnte Lösung mit Äther, so hinterlässt er nach dem Abdestilliren die *Tropasäure*, welche aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt wird. Ihre Lösungen schmecken schwach sauer; 50 Teile Wasser genügen zur Auflösung bei 14°. Tropasäure schmilzt bei 118° und ist für sich nicht unverändert flüchtig, obwohl sie von Wasserdämpfen mitgerissen wird; ihre Salze, selbst das in siedendem Wasser lösliche Silbersalz, krystallisiren gut. Tropasäure und Tropin werden in gleicher Weise auch durch Spaltung des Hyoscyamins erhalten; das Hyoscin liefert dagegen Tropasäure und Pseudotropin (vergl. § 329, S. 544).

Wird die durch Äther von Tropasäure befreite Salzsäurelösung eingedampft, so krystallisirt das leicht zerfliessliche Hydrochlorid des Tropins. Erwärmt man dieses auf 60°, so erhebt sich die Base auf Zusatz von Ätzlauge als ölige Schicht an die Oberfläche und wird am besten durch Äther weggenommen, aus welchem sie leicht krystallisirt. Das *Tropin* schmilzt bei 61°.2 und löst sich in Wasser, Äther oder Alcohol leicht zu stark alcalischen Flüssigkeiten; die meisten seiner Salze, auch das tropasaure Tropin, sind krystallisationsfähig. Mit Baryt erhitzt, gibt das Tropin sehr aromatisch riechende Dämpfe aus, auch riecht es schon für sich erhitzt eigentümlich. Dasselbe besitzt nicht die Eigenschaft, eine Ausdehnung der Pupille hervorzurufen.

Durch Erhitzung mit rauchender Salzsäure und Eisessig bis auf 180° lässt sich das Tropin unter Abspaltung von OH^2 in *Tropidin*, $C^8H^{13}N$, eine bei 163° siedende, stark alcalische und nach Coniin riechende Flüssigkeit überführen, doch beträgt die Ausbeute an Tropidin nicht über 40 pC.

Dieselbe Zersetzung wie durch Salzsäure erleidet das Atropin auch durch Barytwasser bei Wasserbadtemperatur in wenigen Tagen, rascher beim Kochen oder bei 130°. In diesem letzteren Falle aber, sowie besonders bei mehrstündiger Einwirkung der Salzsäure in einer Temperatur von 130° verliert die Tropasäure OH^2 und geht in *Atropasäure* und *Isatropasäure*, beide $= C^9H^8O^2$, also isomer mit Zimtsäure, über. Dieselben werden als halbflüssige untere Schicht erhalten, wenn man Salzsäure zur Zersetzung anwendet. Die obere, wässerige Schicht enthält ausser dem Tropin noch Tropasäure; die untere Schicht wird mit Natriumcarbonat gesättigt, verdünnt und mit Salzsäure versetzt, worauf ein Niederschlag von Isatropasäure entsteht. Die saure Lösung enthält Tropasäure und Atropasäure, welche beide man mit Äther wegnimmt. Man lässt diesen verdunsten und entzieht dem Rückstande mit Petroleum (Siedepunct unter 100°) Atropasäure, welche nach dem Verjagen des Petroleums und Auflösung in siedendem Wasser frei von Tropasäure in aromatisch riechenden Krystallen

anschiesst. Der von Petroleum nicht aufgelöste Teil ist hauptsächlich Tropasäure.

Atropasäure löst sich in etwa 800 Teilen Wasser von 17°, in weit weniger siedendem, so dass sie aus Wasser, besser aus Alcohol, umkrystallisirt werden kann. Isatropasäure ist selbst in siedendem Wasser, in Äther und leichtflüchtigem Petroleum kaum löslich, wohl aber in Alcohol; sie schmilzt erst bei 200°.

Atropasäure wird durch stark verdünnte Schwefelsäure, in welcher 8 pC Kaliumdichromat gelöst sind, in Kohlendioxyd und Benzoësäure zersetzt: $C^9H^8O^2 + 5\,O = OH^2 + 2\,CO^2 + C^7H^6O^2$.

Benzoësäure kann durch Chromsäure schon aus Atropin selbst erhalten werden.

Tropasäure ist aufzufassen als $C^6H^5.CH\begin{matrix}CH^2OH\\COOH\end{matrix}$; hiernach ist das oben erwähnte Auftreten von Bittermandelöl $C^6H^5.COH$ und Benzoësäure, $C^6H^5.COOH$, bei gewissen Zersetzungen des Atropins begreiflich.

Löst man Atropin in ätherhaltigem Alcohol und erhitzt es mit Jodäthyl in geschlossenem Rohre im Wasserbade, so erhält man Krystalle von Äthylatropiniumjodid, $C^{17}H^{23}(C^2H^5)NO^3J$. Diesem kann man mit Silberoxyd das Jod entziehen und die entsprechende unkrystallisirbare, in Wasser lösliche Hydroxylbase, Äthylatropiniumhydroxyd, $C^{17}H^{23}(C^2H^5)NO^3.OH$, erhalten.

Das Atropin erleidet schon eine Zersetzung, wenn es tagelang mit Wasser auf 100° erhitzt wird. Die Auflösung reagirt nun nicht mehr alcalisch und ruft in Sublimat (Seite 538) keinen Niederschlag hervor.

Prüfung. Von den oben angeführten Reactionen des Atropins ist besonders bezeichnend die bald eintretende Krystallisation des durch Kaliumquecksilberjodid oder Kaliumquecksilberbromid entstehenden Niederschlages. Ferner wird in der wässerigen Lösung des Alcaloïdes durch Kaliumdichromat ebensowenig ein Niederschlag hervorgerufen, wie durch Picrinsäure. Endlich wird das Atropin durch concentrirte

Mineralsäuren, selbst in der Wärme, nicht gefärbt, auch nicht wenn man es mit Chlorwasser eindampft.

Das Atropin und seine Salze erleiden schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung allmählich Zersetzung; es ist unzulässig, solche Auflösungen längere Zeit hindurch vorrätig zu halten.

Geschichte. Nachdem MEIN 1831 die Existenz des Atropins wahrgenommen, aber nichts näheres darüber mitgeteilt hatte, wurde dasselbe 1833 von GEIGER und HESSE rein dargestellt und von LIEBIG analysirt. LUDWIG und PFEIFFER beobachteten 1861 die Bildung von Benzoësäure aus Atropin und 1863 zeigte letzterer, dass dasselbe durch Natronlauge in eine Säure und eine flüchtige krystallisirbare Base zerlegt werde. Im gleichen Jahre wurde letztere unter dem Namen Tropin von KRAUT analysirt, ebenso die Atropasäure. LOSSEN bewies 1865, dass zuerst nur Tropasäure erhalten wird, wenn man das Atropin mit Salzsäure spaltet.

Um die weitere Aufklärung über die Natur des Atropins und der mit ihm isomeren Alcaloïde haben sich besonders LADENBURG und E. SCHMIDT seit 1881 sehr verdient gemacht.

§ 327. Atropinsulfat. — Atropinum sulfuricum.

Es wird dargestellt, indem man 1 Teil Schwefelsäure von 1.840 sp. Gew. allmählich unter Vermeidung der Erhitzung mit 12 Teilen Weingeist von 0.880 sp. Gew. verdünnt und durch Eintragen von 6 Teilen Atropin, oder soviel erforderlich ist, genau neutralisirt. Das zuletzt durch gelindes Erwärmen in Lösung gebrachte Salz wird durch Krystallisation, nötigenfalls durch Eintrocknen gewonnen und aus warmem Äther, welchem man 1/4 Volum absoluten Alcohol zusetzt, umkrystallisirt.

Zusammensetzung:

$2\,C^{17}H^{23}NO^3$	578	85.5
SO^4H^2	98	14.5
$SO^4H^2(C^{17}H^{23}NO^3)^2$	676	100.0

Eigenschaften. Das Atropinsulfat stellt nicht deutlich ausgebildete, bei 180° schmelzende Krystalle dar, welche sich in

der Hälfte ihres Gewichtes Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit auflösen. Es ist in 0.80 Teilen absolutem Alcohol, in 2.6 Teilen officinellem Weingeiste, wenig in Amylalcohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich.

In 60 Teilen Wasser gelöst, wird das Atropinsulfat durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak nicht gefällt, wohl aber durch Natron und Kali. Brom erzeugt in der Flüssigkeit einen gelben, nach zwei Stunden krystallisirenden, aber nicht beständigen Niederschlag; ebenso Kaliumquecksilberbromid. Dagegen wird jene Atropinsulfatlösung durch Platinchlorid, Sublimat, Kaliumdichromat nicht gefällt. Gerbsäure erzeugt einen geringen, im Überschusse derselben löslichen Niederschlag.

Mit Natriumnitrit gibt das Sulfat die oben, § 326, S. 538 beschriebene Reaction.

§ 328. Hyoscyamin.

Vorkommen. Siehe bei Atropin, § 324, S. 533.

Darstellung. Aus dem Bilsensamen wird das Hyoscyamin in derselben Art gewonnen, wie oben, Seite 534, bei Atropin angegeben. Das Hyoscyamin wird durch Kaliumcarbonat nicht vollständig gefällt, krystallisirt weniger leicht, als das Atropin, löst sich aber reichlicher in Wasser und verdünntem Weingeist. Das Hyoscyamin bleibt daher bei der Darstellung des Atropins in den Mutterlaugen und ist diesen vermittelst Äther oder Chloroform zu entziehen.

Zusammensetzung. Gleich der des Atropins.

Eigenschaften. In den meisten Beziehungen verhält sich das Hyoscyamin gleich wie das Atropin, schmelzt jedoch schon bei 108 °.5 und unterscheidet sich durch die Krystallform einiger seiner Verbindungen, welche von derjenigen der entsprechenden Atropinsalze abweicht. Durch Salzsäure oder durch Alcalien erleidet das Hyoscyamin die gleichen Spaltungen, wie das Atropin.

Wenn man ein Körnchen Hyoscyamin nur eben mit der bei Atropin (Seite 538) erwähnten Sublimatlösung befeuchtet

und schwach erwärmt, so scheidet sich ebenfalls Quecksilberoxyd aus, aber bei Anwendung einer grösseren Menge Sublimatlösung tritt dieses nicht ein. Dagegen verhält sich das Hyoscyamin zu Phenolphtaleïn so wie das Atropin (Seite 539).

Geschichte. GEIGER und HESSE stellten zuerst (1833) krystallisirtes Hyoscyamin dar, welches 1870 durch HÖHN und REICHARDT und besonders 1881 durch LADENBURG genau untersucht wurde.

§ 329. Hyoscin.

Vorkommen. Im Samen des *Hyoscyamus niger* und *H. albus.*

Darstellung. Nachdem aus den oben § 328, S. 543 bei Hyoscyamin erwähnten Mutterlaugen dieses letztere möglichst vollständig abgeschieden ist, säuert man die Flüssigkeiten mit Salzsäure an und fügt Goldchlorid bei, worauf das Hyoscinsalz, $C^{17}H^{23}NO^3HCl + AuCl^3$, nebst dem entsprechenden Salze des Hyoscyamins herausfällt. Wird der Niederschlag aus siedendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man zuerst wieder Krystalle des Hyoscinsalzes, weil das leichter lösliche Hyoscyaminsalz in Lösung bleibt. Das erstere wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat mit Kaliumcarbonat alcalisch gemacht und mit Chloroform behandelt, nach dessen Verdunstung das Hyoscin zurückbleibt.

Zusammensetzung. Gleich wie diejenige des Atropins und Hyoscyamins.

Eigenschaften. Das Hyoscin bildet einen zähen, unkrystallisirbaren Syrup, stimmt aber sonst in seinem Verhalten mit den beiden isomeren Alcaloïden überein. Durch Barytwasser erleidet es eine ähnliche Spaltung wie diese, doch ist das basische Product derselben, das Pseudotropin, zwar isomer, aber nicht identisch mit dem Tropin; das erstere siedet bei 243° und unterscheidet sich auch in der Form einiger seiner Verbindungen.

§ 330. Homatropeïn.

Bildung. Das tropasaure Tropin (§ 326, S. 540), $C^9H^{10}O^3.C^8H^{15}NO$, geht unter dem Einflusse verdünnter Salzsäure in der Wärme in Atropin über, indem OH^2 abgespalten wird. Stellt man die Tropinsalze anderer Säuren, wie z. B. der Benzoësäure, Mandelsäure, Salicylsäure, dar und erwärmt dieselben gleichfalls mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade, so entstehen unter Wasserabspaltung dem Atropin vergleichbare neue Basen, welche als *Tropeïne* bezeichnet werden. Wählt man zur Gewinnung eines solchen Tropeïns die Mandelsäure oder Oxytoluylsäure, $C^6H^5.CH\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}$, in deren Molecül eine Gruppe CH^2 weniger enthalten ist, als in der Tropasäure, so unterscheidet sich auch das zugehörige Tropeïn durch einen Mindergehalt von CH^2 (II. 31) von dem Atropin, daher dieses Tropeïn als Homatropeïn oder Homatropin bezeichnet wird.

Darstellung. Das Tropin wird (nach § 326, S. 540) durch Spaltung des Atropins oder Hyoscyamins vermittelst Salzsäure oder Baryumhydroxyd in hygroscopischen Tafeln erhalten, welche in Wasser sehr löslich sind.

Die Mandelsäure entsteht, wenn man Benzaldehyd und Cyanwasserstoff, d. h. rohes Bittermandelöl (§ 167. II., S. 14) mit Salzsäure erwärmt:

$$C^7H^6O + CNH + 2\,OH^2 + HCl = NH^4Cl + C^8H^8O^3.$$

Statt des Bittermandelöles kann auch Amygdalin dienen.

Aus dem mandelsauren Tropin erhält man die Hälfte der theoretischen Ausbeute, wenn man die Salzsäure mehrere Tage einwirken lässt. Die alcalisch gemachte Flüssigkeit gibt das Homatropin an Chloroform ab, nach dessen Verdunstung die Base in öliger Form zurückbleibt.

Zusammensetzung: $C^{16}H^{21}NO^3$.

Eigenschaften. Das Homatropeïn krystallisirt aus Äther in Prismen, welche bei 98° schmelzen und in Wasser wenig löslich sind. In den Auflösungen seiner Salze entstehen Niederschläge durch Kaliumquecksilberjodid, Jod in Jodkalium,

nicht durch Gerbsäure. Ebenso verhält sich das Homatropin zu Phenolphtaleïn, sowie auch zu Schwefelsäure und Natriumnitrit, wie bei Atropin, § 325, S. 538, angegeben. Hingegen vermag das Homatropin nicht, aus der Seite 538 genannten Sublimatlösung Quecksilberoxyd abzuscheiden.

Das Homatropin und seine Salze besitzen dieselbe mydriatische Wirkung (§ 324, S. 533) wie das Atropin, doch ist diese von weit geringerer Dauer, auch ist das Homatropin weniger giftig.

Zur Verwendung in der Augenheilkunde wird häufig das gut krystallisirende Hydrobromid, $C^{16}H^{21}NO^3HBr$, herbeigezogen, welches sich in kaltem Wasser wenig löst, während das Hydrochlorid sehr reichlich löslich ist.

Geschichte. Die „Tropeïne", darunter auch das Homatropeïn, sind 1880 zuerst von LADENBURG dargestellt worden.

§ 331. Belladonnin.

Vorkommen. In Atropa Belladonna.

Darstellung. Der in Äther unlösliche Anteil des rohen Atropins, ungefähr 4 pC des letzteren betragend, besteht hauptsächlich aus Belladonnin. Man kocht jenen Rückstand anhaltend mit concentrirtem Barytwasser, um das Atropin zu zersetzen (§ 326, S. 540) und in Lösung zu bringen, wobei das Belladonnin ungelöst und unzersetzt zurückbleibt. Neben dem Belladonnin kommen noch andere Basen in jenem Rückstande vor.

Zusammensetzung des Belladonnins: $C^{17}H^{21}NO^2$.

Eigenschaften. Das Belladonnin löst sich nur sehr wenig in siedendem oder kaltem Wasser, reichlich dagegen in Äther, Alcohol, Chloroform. Es krystallisirt nicht, sondern bildet eine gelbliche, amorphe, in der Kälte spröde, bei 100° erweichende Masse. Durch Baryumhydroxyd lässt sich das Belladonnin bei sehr lange fortgesetztem Kochen in weingeistiger Lösung in Tropin und eine noch nicht bestimmte Säure spalten.

§ 332. Cocaïn.

Vorkommen. Bis gegen $^3/_4$ pC in den Blättern des *Erythroxylon Coca* LAMARCK, eines nicht über $1^1/_2$ m hohen peruanischen Strauches, welcher in den Höhenregionen von 650 bis 1625 m, auch in den anderen Ländern des südamericanischen Westens von Venezuela und Columbia an bis in die nordöstlichsten Gegenden Argentiniens in grosser Menge angebaut wird, da die Blätter dort allgemeines Genussmittel sind. Auf den europäischen und nordamericanischen Markt kommen oft verdorbene Blätter von geringem Gehalte.

Ob andere der mindestens 50 Arten Erythroxylon, wovon die meisten Brasilien, mehrere auch Südostafrica angehören, lohnende Mengen von Cocaïn enthalten, ist nicht bekannt. Unter den ersteren besitzen einige, z. B. Erythroxylon campestre und E. macrocalyx, grössere Blätter als E. Coca.

Darstellung. Die Blätter werden auf das feinste gepulvert, mit Weingeist von ungefähr 0.88 sp. Gew. ausgezogen, welchem man zuvor auf je 1000 Teile 1.7 Teil Schwefelsäure von 1.840 sp. Gew. zusetzt. Das Filtrat wird der Destillation unterworfen, indem man eine angemessene, geringere Menge Wasser in dem Verhältnisse zusetzt, als der Alcohol abdestillirt. Nach der Abkühlung zieht man die Auflösung der Alcaloïdsulfate von der aufschwimmenden, stark gefärbten Schicht (Chlorophyll, Fett, Harz u. s. w.) ab und setzt der ersteren Flüssigkeit Äther und einen Überschuss von Soda zu. Den nach der Wiedergewinnung des Äthers bleibenden Rückstand der abgehobenen Ätherlösung nimmt man mit angesäuertem Wasser auf und reinigt die so erhaltene, saure Sulfatlösung durch wiederholtes Waschen mit Äther. Alsdann fällt man die Alcaloïde wieder mit Natriumcarbonat, führt sie in Äther über, welcher bei der Destillation und zuletzt beim Eindampfen in offener Schale unter Umrühren eine lockere Krystallmasse liefert. Diese wird wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die nur sehr schwach saure Flüssigkeit vermittelst Knochenkohle entfärbt. Alsdann wird vorsichtig Sodalösung

zugetropft, bis eben eine bleibende Färbung eintritt, welche man durch Schütteln mit Äther wegnimmt, da sie hauptsächlich aus *Hygrin* besteht. Endlich wird das Cocaïn durch überschüssiges Natriumcarbonat gefällt, auf dem Filtrum ausgewaschen, bis das Wasser geschmacklos abläuft und schliesslich bei 50° getrocknet; dieser Niederschlag besteht aus dem Hydrate und dem Carbonate des Alcaloïdes. Durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeiste erhält man das reine, wasserfreie Cocaïn. Für die Darstellung in grösserem Masstabe eignet sich an Stelle des Äthers der in America unter dem Namen Kerosēn aus dem Petroleum gewonnene Anteil, welcher aus den bei ungefähr 150° siedenden Kohlenwasserstoffen (§ 173. II., S. 36) besteht.

Zusammensetzung: $C^{17}H^{21}NO^4 = 303$.

Eigenschaften. Das Cocaïn bildet kleine, glänzende Prismen des monoklinen Systemes, welche auf Lackmuspapier gelegt und, mit Wasser oder Weingeist befeuchtet, alcalisch reagiren, doch verschwindet die blaue Farbe nach dem Trocknen wieder nahezu vollständig. Auf Phenolphtaleïnpapier reagirt das Cocaïn nicht. In der § 325. II., S. 538 erwähnten Sublimatlösung wird durch damit geschütteltes Cocaïn ein sehr reichlicher, weisser Niederschlag hervorgerufen, welcher sich im Laufe einer Stunde senkt und (zum Teil) in Quecksilberoxyd verwandelt.

Auf der Zunge ruft das kleinste Körnchen Cocaïn das Gefühl der Betäubung ohne Schärfe und ohne Bitterkeit hervor; die bei Siedehitze gesättigte, wässerige Lösung schmeckt nach dem Erkalten vorübergehend bitter.

Zur Auflösung des Cocaïns genügen 1300 Teile Wasser von 15° noch nicht, auch bei Siedehitze sind ungefähr 600 Teile Wasser erforderlich; das überschüssige Cocaïn bleibt in klaren Tropfen am Boden des Glases zurück. Die davon abgegossene Lösung bleibt selbst nach Zugabe von Cocaïn in Krystallen bei 0° klar; sie bläut gerötetes Lackmuspapier nicht. Erwärmt man die Lösung anhaltend auf dem Wasserbade, so nimmt sie nach und nach noch mehr Cocaïn auf.

Werden solche Auflösungen zur Trockne eingedampft, so erhält man jedoch nicht mehr unverändertes Cocaïn.

Die Auflösung des Cocaïns in ungefähr 600 Teilen siedenden Wassers gibt nach dem Erkalten Niederschläge mit Kaliumquecksilberjodid ($^1/_{100}$ normal; vergl. Seite 480), Jodwasser, Bromwasser, Jod in Jodkalium (3 Jod, 8 Jodkalium, 1180 Wasser), Gerbsäure. Der mit Kaliumquecksilberjodid erhaltene Niederschlag ist amorph und löst sich sehr leicht in Ammoniak auf. Durch Picrinsäure, neutrales Kaliumchromat und Dichromat oder Sublimat entstehen keine Trübungen in wässeriger Cocaïnlösung.

Das Cocaïn schmelzt ohne Gewichtsverlust bei 98°, in Wasser jedoch in noch niedrigerer Temperatur; es ist leicht löslich in Äther, Alcohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger reichlich in den leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen des Petroleums. Aus letzteren, wie auch aus Schwefelkohlenstoff, lässt sich das Cocaïn gut umkrystallisiren.

Im Glasrohre erhitzt, gibt dasselbe unter leichter Verkohlung unangenehm riechenden, schwach alcalisch reagirenden Dampf. Mit heisser Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) färbt es sich schwach bräunlich und entwickelt schwere, weisse, zum Husten reizende Dämpfe, aus welchen bei der Abkühlung an den Wandungen Benzoësäure krystallisirt. Der gleichzeitig auftretende angenehme, auch nach dem Erkalten bleibende, eigentümliche Geruch ist sehr verschieden von dem unter gleichen Umständen bei Atropin entstehenden Geruche.

Die bräunliche Lösung des Cocaïns in wenig Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) wird durch Kaliumnitrat oder Salpetersäure entfärbt.

Die geringste Spur eines Cocaïnsalzes in möglichst wenig Wasser gelöst, gibt auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganat (1 Teil MnO^4K in 330 Teilen Wasser) einen sehr reichlichen, prächtig violetten Niederschlag von Cocaïnpermanganat, welcher bei einiger Verdünnung in schönen microscopischen Krystallen auftritt. Die Lösungen anderer Alcaloïde geben mit dem Permanganat entweder keinen Niederschlag, oder

veranlassen alsbald die Abscheidung von Hyperoxyd (siehe § 103). Die obige Reaction ist also für das Cocaïn sehr bezeichnend, tritt aber nicht sicher ein.

Wenn man Cocaïn eine halbe Stunde lang im Wasserbade mit möglichst wenig Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) erwärmt und hierauf Wasser zutropft, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Benzoësäure aus, welche in der Wärme wieder leicht aufgelöst werden können.

Cocaïn wird durch Erhitzung mit Säuren oder mit Baryumhydroxyd, am besten in geschlossenen Röhren folgendermassen gespalten:

$$C^{17}H^{21}NO^4 + 2\,OH^2 = CH^3OH + C^6H^5COOH + C^9H^{15}NO^3$$

Methylalcohol. Benzoësäure. Ecgonin.

Das Ecgonin (ἔκγονος, der Sprössling, Nachkomme) kann mit 1 Mol. Krystallwasser in monoklinen Prismen erhalten werden, welche sich leicht in Wasser, weniger in Alcohol, gar nicht in Äther lösen und nicht alcalisch reagiren. Das Cocaïn ist Benzoësäure-Methylester des Ecgonins, welches letztere wahrscheinlich vom Pyridin (§ 353) abzuleiten ist.

Das Cocaïn erleidet auch schon durch Wasser allein eine Zersetzung; erhitzt man es tagelang damit in geschlossenem Rohre auf 100°, so zeigt die Auflösung alsdann stark saure Reaction wegen der Bildung von Benzoësäure.

Ausser dem Cocaïn enthalten die Cocablätter auch *Benzoyl-Ecgonin*, $C^9H^{14}(C^7H^5O)NO^3 + 4\,OH^2$, welches anfangs unter 100°, nach der Entwässerung erst bei 193° schmelzt. Mit Jodmethyl und Methylnatrium in Methylalcohol auf 100° erhitzt, geht das Benzoyl-Ecgonin zum (geringen) Teil in Cocaïn über.

Das ferner in den Blättern des Erythroxylon Coca vorkommende, noch nicht analysirte, stark alcalische *Hygrin* ist flüssig und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Geschichte. In dem altperuanischen Reiche der Inca spielten die Cocablätter, vermutlich seit sehr langer Zeit, eine bedeutende Rolle; sie wurden von den Priestern während des Gottesdienstes gekaut, waren der Sonne geheiligt und dienten auch wohl als Zahlmittel. Die früheste Nachricht darüber,

von CIEZA DE LEON, um 1550, führt dieselben als ein sehr hoch geschätztes, vom Volke allgemein gebrauchtes Genussmittel vor, welches um 1570 von der geistlichen und weltlichen Regierung der Spanier in Peru bekämpft wurde. In Europa wurden die Cocablätter 1605 durch CLUSIUS bekannt und später von vielen Reisenden geschildert.

1855 beschäftigte sich F. GAEDCKE zuerst mit der chemischen Untersuchung der Cocablätter und erhielt daraus krystallisirtes „Erythroxylin", dessen Natur er jedoch nicht festzustellen vermochte. 1856 scheint MACLAGAN das Hygrin beobachtet zu haben und 1857 stellte PERCY in New York ebenfalls „Erythroxylin" und dessen Hydrochlorid dar.

Die genaue Untersuchung des 1860 von NIEMANN dargestellten *Cocaïns* und des *Ecgonins* wurde 1862 und 1865 von LOSSEN ausgeführt und die local anästhesirende Wirkung des Cocaïn 1880 von ANREP wahrgenommen, aber erst 1884 von KOLLER in Wien in die Praxis eingeführt. W. MERCK sowohl, als H. SKRAUP stellten 1885 Cocaïn aus Benzoyl-Ecgonin dar.

§ 333. Cocaïnhydrochlorid. — Cocaïnum hydrochloricum.

Darstellung. Das nach dem oben Seite 548 erwähnten Verfahren gewonnene Cocaïn (und Cocaïncarbonat) löst man in der eben erforderlichen Menge concentrirter Salzsäure, welche man allmählich zusetzt, worauf man die dickliche Flüssigkeit in sehr gelinder Wärme in flachen Schalen verdunsten lässt, bis sich eine Salzhaut zu zeigen beginnt. Wird die Masse nunmehr umgerührt, so erstarrt sie oft krystallinisch und unter Entwickelung von Kohlensäure. Tritt die Krystallisation nicht sofort ein, so muss das Eindampfen vorsichtig, unter fleissigem Umrühren fortgesetzt werden. Das Salz wird schliesslich bei 100° getrocknet.

Zusammensetzung.

wasserhaltig:	Cocaïn	303.0	80.69		wasserfrei:	
	HCl	36.5	9.72	Cocaïn	303.0	89.25
	$2\,OH^2$	36.0	9.59	HCl	36.5	10.75
$C^{17}H^{21}NO^4(HCl)\,2\,OH^2$		375.5	100.00		339.5	100.00

Eigenschaften. Das wasserhaltige Hydrochlorid krystallisirt in kurzen, spröden Prismen, welche schon an trockener Luft bei 15° leicht Wasser verlieren. Das wasserfreie Salz bildet Krystallschuppen, welche bei 182° schmelzen. Da diese um $8^1/_2$ pC reicher an Cocaïn sind, so gebührt der entwässerten Verbindung der Vorzug um so mehr, als sie unter gewöhnlichen Umständen nicht Wasser anzieht. Das Salz ruft auf der Zunge das gleiche Gefühl hervor, wie das freie Alcaloïd (Seite 548), schmeckt aber zugleich bitter. Das entwässerte Hydrochlorid gibt mit gleichviel Wasser von 15° eine neutrale, linksdrehende Lösung, aus welcher durch Alcalien Cocaïn gefällt wird, das im Überschusse des Alcalis wenig oder gar nicht löslich ist; die durch Ammoniak von 0.960 sp. Gew. in der verdünnten Hydrochloridlösung (1 = 50) veranlasste Trübung z. B. klärt sich erst, wenn das achtfache Volum Ammoniak zugesetzt wird.

Die oben, Seite 549, genannten Reagentien, welche in der wässerigen Cocaïnlösung Trübung oder Niederschläge hervorrufen, verhalten sich dem Hydrochlorid gegenüber ebenso. Ausserdem aber wird die Auflösung des letzteren (1 = 50) getrübt durch Picrinsäure (nach einigen Stunden schön krystallisirender Niederschlag), durch Kaliumdichromat, Kaliumsulfocyanat (nach einigen Stunden schöne Krystallnadeln), Quecksilberchlorid (amorph), Jodkalium, nicht aber durch neutrales Kaliumchromat.

Prüfung. Sehr bezeichnend ist der Geschmack des Hydrochlorides, welcher in kleinster Menge auf der Zunge das oben erwähnte Gefühl der Anästhesie hervorruft. Ferner das Seite 549 hervorgehobene Verhalten zu Schwefelsäure.

§ 334. Aconitin.

Vorkommen. Das Aconitin ist in den Blättern und Knollen von *Aconitum Napellus* L. und anderen der blau blühenden Arten, bis zu ungefähr 0.2 pC, auf getrocknete Knollen berechnet, enthalten, begleitet von noch geringeren Mengen

anderer Alcaloïde. Die gelb blühenden, mit kriechenden Rhizomen versehenen Aconitum-Arten, besitzen ebenfalls eigene Basen.

Darstellung. Man digerirt 200 Teile fein gepulverter Knollen dreimal jeweilen während einiger Tage mit Weingeist von 0.880 sp. Gew., der mit 1 Teil Weinsäure versetzt ist. Nach dem Auspressen wird der Alcohol in gelindester Wärme von den vereinigten Flüssigkeiten abgezogen, der Rückstand mit Wasser verdünnt, um nach mehrtägigem Stehen Harz und Fett abzuscheiden, worauf man das saure Filtrat solange mit leichtflüchtigem Petroleum schüttelt, als dieses sich noch färbt. Aus der so gereinigten Flüssigkeit wird das Aconitin durch eine eben hinreichende Menge Natriumcarbonat gefällt, ausgewaschen und nach dem Trocknen in reinem Äther gelöst. Dieser lässt einige Unreinigkeiten zurück und gibt an verdünnte Weinsäure das Alcaloïd ab, worauf man es wieder niederschlägt, in Äther löst und daraus krystallisiren lässt. Die weitere Reinigung des Aconitins gelingt, indem man seine Bromwasserstoffsäure-Verbindung wiederholt umkrystallisirt und daraus die Base aufs neue frei macht.

In der alcalischen Mutterlauge, welche man von dem zuerst niedergeschlagenen rohen Aconitin trennt, bleibt ein unkrystallisirbares Alcaloïd, das sogenannte *Napellin*, welches dem Aconitin nur durch mehrmals wiederholte Reinigung zu entziehen ist. Diese amorphe Base ist vielleicht nichts anderes als Aconin.

Zusammensetzung. Die Analysen des reinsten Alcaloïdes stimmen mit folgenden Zahlen:

33 C	396	61.4
43 H	43	6.7
N	14	2.2
12 O	192	29.7
$C^{33}H^{43}NO^{12}$	645	100.0

Auffallend ist der hohe Sauerstoffgehalt.

Eigenschaften. Das Aconitin ist sehr leicht löslich in Äther, leichtflüchtigem Petroleum, Chloroform, Weingeist; die

Auflösungen drehen die Polarisationsebene schwach nach links, schmecken äusserst scharf brennend und wirken sehr giftig. Es gelingt nicht leicht, Krystalle von Aconitin zu erhalten.

Obwohl für sich erst bei 120° schmelzend, erweicht dasselbe in siedendem Wasser. Die Auflösung bläut Lackmus, enthält nur sehr wenig des Alcaloïdes gelöst und schmeckt rein bitter, wenn man einen Tropfen der erkalteten Flüssigkeit kostet.

Die wässerige Lösung des Aconitins wird reichlich gefällt durch Gerbsäure, Jod in Jodkaliumlösung, Jodkalium-Jodquecksilber, Brom, nicht durch Platinchlorid, Sublimat, Kaliumdichromat, Picrinsäure. Die Jodquecksilberverbindung und die entsprechende Bromquecksilberverbindung bleiben amorph.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das gewöhnliche Aconitin mit gelber Farbe; die Flüssigkeit fluorescirt und geht bald in hellrot über; diese Färbungen sind nicht so rein, wie etwa bei dem Veratrin, und erleiden durch vorherigen Zusatz von Zucker zum trockenen Alcaloïd oder von Salpetersäure keine Änderung. Wird in Phosphorsäure, welche man im Wasserbade möglichst concentrirt, Aconitin gelöst, so treten, je nach der Reinheit des Aconitins, violette oder braune Färbungen auf, welche von einem Begleiter des Alcaloïdes herrühren; wenigstens wird krystallisirtes Aconitin durch Phosphorsäure nur äusserst schwach gefärbt und krystallisirtes Aconitinnitrat gar nicht. Ebensowenig tritt die Gelbfärbung durch Schwefelsäure bei reinstem Aconitin ein.

Die Auflösungen der Aconitinsalze verhalten sich zu den Reagentien, wie die des freien Alcaloïdes selbst, werden aber durch Picrinsäure stark gefällt und durch Kaliumulfocyanat getrübt. Kaliumdichromat erzeugt darin keine Veränderung. Aconitinnitrat kann, besonders aus saurer Lösung, in Octaëdern erhalten werden.

Das Aconitin lässt sich in Benzoësäure und *Aconin*, eine unkrystallisirbare, in Äther fast unlösliche Base von rein bitterem, nicht würgendem Geschmacke zerlegen:

$$C^{33}H^{43}NO^{12} + OH^2 = C^7H^6O^2 + C^{26}H^{39}NO^{11}$$

Aconitin. Benzoësäure. Aconin.

Diese Spaltung erfolgt beim Kochen des Aconitins mit anorganischen Säuren und Alcalien; selbst Ammoniak wirkt schon in der Kälte. Ebenso findet die Zersetzung statt, wenn Aconitin einen Tag mit Wasser auf 150° erhitzt wird. Hiernach ist das Aconitin als *Benzoyl-Aconin*, $C^{26}H^{38}(C^7H^5O)NO^{11}$, aufzufassen.

In den Knollen im Himalaya wachsender Aconit-Arten ist das Aconitin teilweise oder ganz ersetzt durch ein zweites, nicht minder giftiges Alcaloïd, das *Nepalin* oder *Pseudaconitin*. Es ist in Äther, Alcohol, Chloroform weit weniger löslich, aber daraus leicht in rhombischen Octaëdern zu erhalten, obwohl die Salze, auch die durch Jodkalium-Jodquecksilber erhaltene Verbindung, nicht krystallisiren.

Das Nepalin schmelzt erst bei 185° bis 200° unter leichter Bräunung. Seine Lösung in 35 Teilen absolutem Alcohol dreht die Polarisationsebene nicht. Das aus den Salzen durch Ammoniak gefällte Nepalin erweist sich nach dem Trocknen krystallinisch. Mit concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure färbt es sich nicht. In siedendem Wasser erweicht dieses Alcaloïd nicht und löst sich darin weit weniger auf, als das Aconitin; die Auflösung schmeckt äusserst scharf, nicht bitter. In derselben Art behandelt, wie oben bei Aconitin erwähnt, liefert dieses Alcaloïd *Pseudaconin* und dimethylirte Protocatechusäure (Veratrumsäure, § 323, S. 532):

$$\underset{\text{Pseudaconitin.}}{C^{36}H^{49}NO^{11}} + OH^2 = \underset{\text{Dimethyl-Protocatechusäure.}}{C^6H^3(OCH^3)^2COOH} + \underset{\text{Pseudaconin.}}{C^{27}H^{41}NO^8}$$

Sollte sich das Pseudaconin noch als identisch mit dem Aconin herausstellen, so läge der Vergleich der „*Aconitëine*" mit den Tropeïnen (§ 330, S. 545) sehr nahe. Man wird ohne Zweifel dem *Benzoyl-Aconin* (Aconitin) und *Veratroyl-Aconin* (Nepalin, Pseudaconitin) entsprechende Aconiteïne darzustellen vermögen.

Prüfung. Das käufliche Aconitin ist ein Gemenge; man kann gegenwärtig nur darauf ausgehen, den Nachweis zu liefern, dass ein Alcaloïd vorliegt, welches nicht die Reactionen anderer der hier in Betracht zu ziehenden Alcaloïde darbietet. Von

dem käuflichen, amorphen Aconitin sind die oben erwähnten Reactionen mit concentrirter Phosphorsäure und Schwefelsäure zu verlangen, obwohl sie dem reinen Alcaloïde nicht zukommen. Das Nepalin ist besonders in Äther so schwer löslich, dass es nicht mit Aconitin zu verwechseln ist.

Bei der Beurteilung des furchtbar scharfen Geschmackes des Aconitins ist äusserste Vorsicht geboten; die Giftigkeit des Aconitins und Nepalins wird wohl kaum von der Wirkung anderer Substanzen überboten.

Ob man Nepalin (Pseudaconitin) vor sich hat, ist leicht zu entscheiden, wenn man das Alcaloïd in einem silbernen Löffel mit dem vierfachen Gewichte Ätzkali und einigen Tropfen Wasser zusammenreibt und bis zu gleichmässiger Schmelzung erhitzt. Die mit wenig Wasser wieder aufgenommene Masse gibt nach dem Ansäuern an Äther oder leichtflüchtiges Petroleum Protocatechusäure, $C^6H^3(OH)^2COOH$, ab, deren Krystalle, in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid eine grüne Farbe hervorrufen. — Wird das Nepalin mit Natriumnitrat und Schwefelsäure oder mit rauchender Salpetersäure behandelt, wie bei Atropin (§ 325, S. 538) angegeben, so wird eine feurig rote Farbe hervorgerufen, welche mit der bei Atropin auftretenden violetten Färbung nicht verwechselt werden kann. Endlich wird mit Vanadsäure versetzte Schwefelsäure (§ 308, S. 493) rot-violett, wenn man sie mit Nepalin erwärmt.

In den Knollen japanischer Aconite ist das bitter schmeckende, in eine Base und Benzoësäure spaltbare Japaconitin, $C^{66}H^{88}N^2O^{21}$, aufgefunden worden.

Geschichte. Geiger und Hesse stellten 1833 zuerst Aconitin, doch nicht in Krystallform dar.

Thomas B. Groves erhielt 1862 Aconitin, sein Hydrochlorat, Sulfat und Nitrat in microscopischen Krystallen. Auch Duquesnel gewann 1871 krystallisirtes Aconitin; noch reiner wurde es 1876 durch Wright dargestellt und von ihm in Gemeinschaft mit Luff erforscht.

§ 335. Chinin.

Vorkommen. Unter den krystallisirbaren Alcaloïden der Chinarinden sind besonders folgende von practischer Bedeutung:

1) *Chinin*, entwässert = $C^{20}H^{24}N^2O^2$,
2) *Chinidin* (oder *Conchinin*), entwässert von derselben Zusammensetzung,
3) *Cinchonin* = $C^{19}H^{22}N^2O$,
4) *Cinchonidin*, von der gleichen Zusammensetzung.

Der Alcaloïdgehalt der Chinarinden unterliegt grossen Schwankungen. Als äusserstes Maximum an dem wertvollsten Alcaloïde, dem Chinin, erscheint eine 1876 auf Java gewachsene Rinde der *Cinchona Ledgeriana* MOENS, welche 13.25 pC Chinin, neben 0.10 pC amorpher Basen gab, gewöhnlich aber liefern die besten Rinden nur halb soviel Chinin. Auch die in Britisch Indien geernteten Rinden von *Cinchona Calisaya* WEDDELL und *C. officinalis* HOOKER enthalten oft mehrere Procente Chinin, die Rinde der *C. succirubra* PAVON pflegt reicher an Cinchonidin als an Chinin zu sein.

Die südamericanischen Chinarinden kommen in betreff des Alcaloïdes den guten indischen Rinden nicht gleich.

Ohne die Quantität des Chinins zu erreichen, ist das Cinchonin doch nicht weniger verbreitet, und in einzelnen Rinden vorherrschend; weniger häufig findet sich das Cinchonidin und noch beschränkter ist das Vorkommen des Chinidins, Chinamins und der amorphen Basen. Es gibt sogar Chinarinden, welchen die Alcaloïde fehlen.

Darstellung des Chinins. Die mit Hülfe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure erhaltene wässerige Auflösung des neutralen Chininsulfates in 40 Teilen Wasser wird mit der eben erforderlichen Menge Ammoniak versetzt. Der anfangs amorphe Niederschlag verwandelt sich in der Flüssigkeit nach einigen Stunden in feine Krystallnadeln. Diese bilden sich noch schöner aus, wenn man das neutrale Chininsulfat ohne Zusatz von Säure in Wasser oder Weingeist gelöst, mit Ammoniak versetzt. Die Krystallnadeln verlieren bei 100° ihr

Wasser und zerfallen zu einem undeutlich krystallinischen Pulver. Wird Chinin lange Zeit in einer Flasche mit Wasser zusammengestellt und gelegentlich umgeschüttelt, so bilden sich Prismen des Hydrates von einigen Millimetern Länge.

Zusammensetzung

des wasserfreien Chinins:			des wasserhaltigen Alcaloïdes:		
20 C	240	74.07			
24 H	24	7.41			
2 N	28	8.64	$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	85.7
2 O	32	9.88	$3OH^2$	54	14.3
$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	100.00		378	100.0

Eigenschaften. Das Hydrat sintert bei 100° zusammen und schmelzt bei 168° zu einer nach dem Erkalten durchsichtigen Masse. Aus der Lösung in siedendem Wasser scheidet sich beim Erkalten wasserfreies Chinin ab und ebenso erhält man beim Eindampfen einer wässerigen Chininlösung bis zum Auftreten eines Häutchens durchaus nicht das Hydrat, sondern wasserfreies Alcaloïd. Dieses krystallisirt auch aus der Lösung des Hydrates in starkem Weingeiste und in Äther.

Das Chinin gibt bei stärkerer Erhitzung im Glasrohre braunen Teer unter Hinterlassung schwammiger Kohle, welche selbst in offener Schale nur schwer verbrennt. Ist das Chinin mit flüchtigen Säuren verbunden, oder mischt man es mit Substanzen, welche, für sich erhitzt, saure Dämpfe ausgeben, z. B. Zucker, Amylum, Baumwolle, so zeigt der bei trockener Destillation des Chininsalzes oder des chininhaltigen Gemenges auftretende Teer schön carminrote Farbe. Chininsalzen flüchtiger Säuren, welche den roten Teer nicht ohne weiteres liefern, wie z. B. dem Acetat, kann diese Eigenschaft durch Zumischung des doppelten Volums geglühten Kieselgures erteilt werden. Der rote Teer entsteht beim Glühen sehr kleiner Splitter jeder alcaloïdhaltigen Chinarinde (GRAHE's Probe), indem sich die übrigen oben genannten Chinabasen gleich verhalten wie das Chinin.

Aricin und *Cusconin*, zwei Alcaloïde aus Rinden, welche

den Chinarinden nahe stehen, beide = $C^{28}H^{26}N^2O^4$, geben hingegen den roten Teer nicht.

1 Teil Chininhydrat wird von 700 Teilen siedenden Wassers gelöst; giesst man nach dem Erkalten und längeren Stehen die Flüssigkeit von dem auskrystallisirenden Chinin ab, so findet man noch einen Teil desselben in ungefähr 2000 Teilen der Lösung. Doch schwankt das Gehalt wässeriger Chininlösungen, ohne Zweifel wegen der Bildung übersättigter Lösungen, ganz beträchtlich.

Mit Wasser befeuchtetes Chinin bläut gerötetes Lackmuspapier, bewirkt aber in Phenolphtaleïnlösung keine Rötung.

Die Auflösungen des Chinins schmecken rein bitter und zwar bleibt dieses bemerklich, bis die Lösung weniger als $^1/_{50\,000}$ Alcaloïd enthält.

Wenn wässerigen oder weingeistigen Lösungen des Chinins oder einer Verbindung desselben anorganische oder organische Säuren oder sauer reagirende Salze zugesetzt werden, so zeigen sie bläuliche Fluorescenz, welche am deutlichsten wahrzunehmen ist, wenn man die Flüssigkeit vor einer schwarzen Tafel von einem Rohre in das andere giesst. Selbst Borsäure, arsenige Säure und Gerbsäure rufen diese Fluorescenz, wenn auch in geringerem Grade, hervor, und eine mit Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzte Chininlösung schillert deutlich blau, wenn in 100 000 Teilen nur noch 1 Teil des Alcaloïdes vorhanden ist; bei günstigster Beleuchtung und Betrachtung dickerer Flüssigkeitschichten geht die Fluorescenz noch sehr viel weiter. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure machen in dieser Hinsicht eine auffallende Ausnahme; wird wässerige oder weingeistige Chininlösung damit angesäuert, so tritt die Fluorescenz nicht ein, auch nicht, wenn man eine andere Säure zusetzt. In Chininlösungen, worin die Fluorescenz hervorgerufen worden ist, verschwindet sie auf Zusatz von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure oder von in Wasser gelösten Chloriden, Bromiden oder Jodiden; nur Sublimat und Quecksilberbromid vermögen ausnahmsweise die Fluorescenz nicht aufzuheben, ebensowenig das Quecksilbercyanid, während

dieselbe auf Zusatz von Ferrocyankalium oder Kaliumsulfocyanat verschwindet. In gleicher Weise wirken Acetate, Tartrate, Thiosulfate. Durch in Wasser gelöste Salze der Phosphorsäure, Chlorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wird die Fluorescenz nicht beseitigt; auch Fluorwasserstoffsäure und Fluorammonium sind ohne Einfluss. Die Auflösungen des mit dem Chinin gleich zusammengesetzten Chinidins (Conchinins) verhalten sich ganz ähnlich, doch fluorescirt dessen Dihydrochlorid in wässeriger Lösung, verliert aber auf Zusatz von Salzsäure diese Eigenschaft.

Von wasserfreiem Äther, Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff wird das Chininhydrat reichlich gelöst, noch mehr das wasserfreie Alcaloïd. Beide sind weniger löslich in leichtflüchtigem Petroleum; aus warmem Benzol schiesst wasserfreies Chinin sehr schön in Nadeln der Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2 + C^6H^6$ an, während man rhombische Krystalle $(C^{20}H^{24}N^2O + OH^2)^2 + C^6H^6$ erhält, wenn man eine warme, wässerige Auflösung von Chininsulfat mit Benzol und Natronlauge durchschüttelt und die Benzolschicht erkalten lässt. Aus diesen beiden Verbindungen des Chinins entweicht das Benzol bei 15° nur langsam. Auch mit Phenolen vereinigt sich das Chinin zu krystallisirenden Verbindungen.

Die Auflösungen des Chinins und seiner Salze drehen die Polarisationsebene nach links; der Betrag der Drehung wird in hohem Grade mitbedingt von der Natur des Lösungsmittels, selbst wenn dieses an sich nicht dreht.

Durch Oxydation des Chinins vermittelst Salpetersäure erhält man *Cinchomeronsäure* (vergl. § 345, S. 590), Kaliumpermanganat liefert in der Kälte *Chitenin* (oder Dihydroxylchinin), $C^{19}H^{22}N^2O^4$, eine schwach basische, krystallisirbare Verbindung. Oxydirt man das Chinin mit Chromsäure, so bildet sich die in gelben Prismen krystallisirende *Chininsäure*, $C^{11}H^9NO^3$, deren alcoholische Lösung eine stark blaue, auf Zusatz von Wasser oder Schwefelsäure verschwindende Fluorescenz darbietet.

Reactionen des Chinins. Befeuchtet man Chinin mit wenig

Chlorwasser, reibt es an die Wandungen eines Becherglases und giesst in dieses einige ccm frisches Chlorwasser, so nimmt das über dem letzteren sitzende Chinin grüne, das reichlich benetzte Chinin dagegen rote Farbe an. Wenn man aber Chinin mit soviel Chlorwasser schüttelt, dass sich das erstere klar auflöst, so erhält man eine farblose Lösung, welche allerdings nach einigen Stunden schwach gelblich wird. Tropft man sogleich oder erst nach mehreren Tagen Kalkwasser zu der mit Chlorwasser versetzten Chininlösung, so nimmt sie in der Regel rote Farbe an, jedenfalls aber entsteht eine grüne Färbung oder ein grüner Niederschlag von *Thalleiochin*, wenn man alsdann noch Ammoniak dazu tropft. Um diese letztere Verbindung zu erhalten, ist das Kalkwasser nicht erforderlich. Die rote Reaction tritt viel schöner ein, wenn man der Auflösung des Chinins in Chlorwasser einen Tropfen Kaliumferrocyanidlösung und hernach erst das Kalkwasser zusetzt. Nicht immer gelingen diese bezeichnenden Reactionen auf den ersten Schlag.

Die Thalleiochinbildung erfolgt sicher, wenn man Chinin oder ein Chininsalz, selbst in unwägbarer Menge, mit noch weniger Kaliumchlorat, in einem Rohre mit einem Tröpfchen Schwefelsäure von 1.88 sp. Gew. durch Schütteln an der Glaswand ausbreitet und Ammoniak (0.96 sp. Gew.) dazu fliessen lässt. Geschieht letzteres sehr allmählich, so bemerkt man auch wohl einen Augenblick Rotfärbung.

Leitet man Chlor durch Wasser, worin Chinin verteilt ist, so entsteht eine rote Lösung und zuletzt ein roter Niederschlag, der sich endlich bei fortgesetztem Chlorzutritt entfärbt.

Das nur als amorphe Masse zu gewinnende *Thalleiochin*, von nicht festgestellter Zusammensetzung, löst sich in Alcohol, nicht in Äther, wohl aber in Chloroform, wenn es mit Hülfe von nicht überschüssigem Chlorkalke dargestellt worden war. Neutralisirt man die durch Brom erhaltene, bläulich grüne Lösung genau mit sehr verdünnter Säure, so wird sie schön blau und bei geringem Überschusse von Säure rot. Vermittelst Chlor erhält man die grüne Färbung nicht mehr, wenn beträchtlich

weniger als 1 Teil Chinin in 2500 Teilen Flüssigkeit enthalten ist; Brom wirkt bei weit grösserer Verdünnung, namentlich, wenn die Lösungen nicht stark sauer sind. — Mit Jodwasser lässt sich die Thalleiochinreaction nicht hervorrufen.

Gibt man zu einem oder einigen Cubikcentimetern wässeriger Auflösung des Chinins oder eines Chininsalzes *Bromwasser*, bis eben eine bleibende Trübung einzutreten beginnt, so lässt sich in dieser Flüssigkeit mit Kaliumferrocyanid (oder Kaliumferricyanid) und Kalkwasser ebenfalls die rote Farbe hervorrufen, und ebensogut die Thalleiochinreaction, wenn man das Cyanid weglässt und nach dem Kalkwasser Ammoniak zugibt. Durch Brom dargestelltes Thalleiochin sieht übrigens nicht rein grün, sondern bläulich-grün aus. In dieser Weise angestellt, bleibt die Thalleiochinreaction erst dann aus, wenn von vornherein erheblich weniger als 1 Teil Chinin in 20 000 Teilen Lösung vorhanden war.

Die grünlich blaue Farbe verschwindet nicht bei kurzem Aufkochen der Flüssigkeit, wohl aber beim Eindampfen, wie auch bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur.

Durch allzuviel oder allzuwenig Brom wird übrigens die Reaction verhindert; in verdünnten Lösungen gelingt sie besser, als in concentrirten. Es ist oft vorteilhaft, die Chininlösung an den Wandungen einer geräumigen Porzellanschale herumzuschwenken, während man Bromwasser zutreten lässt, und dann Ammoniak zuzugeben. Die Auflösungen von Chinidinsalzen verhalten sich in betreff der Thalleiochinreaction gleich wie die Chininsalze, aber die wässerige Lösung des freien Chinidins (Conchinins) lässt sich nur sehr blassgrünlich färben, da es in Wasser weniger löslich ist, als das Chinin.

Die übrigen Chinaalcaloïde geben die Thalleiochinreaction nicht.

Das *Morphin* und seine Salze werden durch Chlor schon ohne Mitwirkung des Ammoniaks dunkel gefärbt (§ 309, S. 491), so dass in einer Auflösung, welche viel Chinin und wenig Morphin enthält, durch Chlor allein augenblicklich eine gelbliche Färbung hervorgerufen wird. Gibt man dann Am-

moniak zu, so kann die Thalleiochinreaction durch die braunrote Farbe verdeckt werden, welche das Morphin unter diesen Umständen hervorruft, sofern mehr als $^1/_{2500}$ desselben in der Lösung vorhanden ist.

Wässerige Chininlösung bleibt in zerstreutem Tageslichte unverändert, aber im Sonnenscheine trübt sie sich nach wenigen Stunden sehr stark, wird gelblich und setzt allmählich bräunliche Flocken von *Chiniretin* ab, welchem alcalische Eigenschaften abgehen.

Die gleiche Veränderung, doch langsamer, erleidet auch das Chinidin, noch weniger empfindlich ist das Cinchonidin. Das Cinchonin zeichnet sich dadurch aus, dass es dem Sonnenlichte sehr lange widersteht. Mit wenig Wasser angefeuchtetes Chinin, oder selbst trockenes, erweist sich ebenfalls weit weniger lichtbeständig, als die anderen Chinabasen.

Wenn man Chinin mit Wasser in der Wärme anhaltend schüttelt und die Lösung bei 15° erkalten lässt, so wird die klar filtrirte Chininlösung durch Ammoniak getrübt; bei Zusatz grösserer Mengen des letzteren tritt wieder Klärung ein, z. B. bei 1 ccm Ammoniak (0.960 sp. Gew.) auf 5 ccm der bei 15° gesättigten Chininlösung. Ebenso verhält sich Kalkwasser, von welchem jedoch 1 Vol. auf 2 Vol. wässeriger Chininlösung erforderlich ist. — Lässt man die ammoniakalische Lösung im offenen Glase stehen, so krystallisiren bald Warzen von Chininhydrat heraus.

Reichliche, amorphe Niederschläge werden in der wässerigen Chininlösung hervorgerufen durch Tannin, Jod in Jodkalium, Jodkalium-Jodquecksilber, Bromkalium-Bromquecksilber, Picrinsäure. Gesättigte wässerige Auflösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid rufen nach kurzer Zeit Trübung hervor und beim Schütteln scheidet sich besonders die Bromquecksilberverbindung krystallisirt ab.

Sulfocyansaures Kalium oder Kaliumdichromat in wässeriger Lösung erzeugen in wässeriger Chininlösung keine Trübung.

Trockenes Chinin wird von concentrirter Schwefelsäure

in der Kälte mit gelblicher Färbung gelöst; erwärmt man anhaltend, so färbt sich die Säure langsam braun, rascher bei Zusatz von Salpetersäure. Die Lösungen des Chinins in concentrirten Säuren fluoresciren nicht, bis man sie mit viel Wasser verdünnt.

Das Chinin ist eine Nitrilbase, es verbindet sich ohne weiteres mit Alkyljodiden. Bringt man z. B. Jodäthyl zu einer Auflösung von Chinin in Äther, so entstehen Nadeln von Äthylchininiumjodid:

$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + C^2H^5J = C^{20}H^{24}(C^2H^5)N^2O^2J.$$

In wässeriger Lösung werden dieselben durch Silberoxyd zu Äthylchininiumhydrat zersetzt:

$$2(C^{20}H^{24}.C^2H^5.N^2O^2J) + Ag^2O + OH^2$$
$$= 2AgJ + 2(C^{20}H^{24}.C^2H^5.N^2O^2.OH)$$
Äthylchininiumhydrat.

Letzteres kann durch Äther aus der Lösung in verdünntem Weingeiste gefällt werden.

Prüfung. Entwässertes Chinin muss sich im dreifachen Gewichte Weingeist von 0.830 sp. Gew. bei 15° zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen, die nicht gut filtrirbar ist. Lange im Wasserbade getrocknetes Chinin gibt gelbe Lösungen.

Sowohl das trockene Alcaloïd, als auch seine wässerigen Lösungen müssen das oben angegebene Verhalten zeigen; in Schwefelsäure gelöst, ist es in ähnlicher Art wie das Chininsulfat (§ 343) zu prüfen. Von Cinchonin und Morphin unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in Äther, von manchen anderen Alcaloïden durch das Ausbleiben auffallender Färbungen, wenn concentrirte Schwefelsäure auf Chinin getropft wird; seine Auflösungen dürfen auch durch Chlorwasser in der ersten Viertelstunde (siehe oben, Seite 491) nicht verändert werden.

Geschichte. Das Chinin wurde 1820 von PELLETIER und CAVENTOU entdeckt, seine Zusammensetzung 1838 von REGNAULT sowohl, als von LIEBIG endgültig festgestellt.

1832 fand ALEXANDER ROPER in GUY's Hospital in London, dass Chininsulfat, in wässeriger Lösung mit Chlor be-

handelt, auf Zusatz von Ammoniak einen grünen Niederschlag liefere. Diese Wahrnehmung scheint wenig beachtet worden zu sein, da sie 1835 sowohl von H. A. MEESON in London, als auch von ANDRÉ, Apotheker in Metz, aufs neue angegeben wurde. Das Hauptproduct, welches bei jener Reaction entsteht, wurde 1838 durch BRANDES und LEBER als Dalleiochin (besser Thalleiochin, von *θάλλειν*, grün werden) bezeichnet.

Das mit Chinin isomere Alcaloïd scheint 1833 zuerst von HENRY und DELONDRE unter dem Namen Quinidine bemerkt worden zu sein. PASTEUR unterschied es 1853 genauer und behielt dafür jene Bezeichnung bei, welche 1847 von WINCKLER (Seite 591) dem heutigen Cinchonidin gegeben worden war. O. HESSE gebraucht seit 1865 dafür den Namen *Conchinin*.

§ 336. *Quantitative Bestimmung des Chinins in Chinarinden.*

Eine grössere gute Durchschnittsprobe der Rinde wird gepulvert, durch das feinste Seidensieb getrieben, bei 100° getrocknet und davon 10 g mit 10 g gelöschtem Kalke und 180 g Weingeiste von 0.810 sp. Gew. eine Stunde lang in einem Kolben mit Rückflusskühler gekocht, wozu des heftigen Stossens halber einige Vorsicht gehört. Nach dem Erkalten setzt man soviel Weingeist zu, dass der Inhalt des Kolbens 200 g beträgt. Durch einen anderen Versuch muss inzwischen ermittelt werden, wieviel die betreffende Chinarinde bei dieser Behandlung an den Weingeist abgibt. Wäre der Gewichtsverlust, den die Rinde erleidet, z. B. gleich 8 pC, so würden für 10 g Rinde 0.8 g in Rechnung zu ziehen sein. Wägt man also 90.4 g des Weingeist-Auszuges ab, so wird dieser die gelösten Bestandteile von 5 g Rinde enthalten. Dem Auszuge setzt man 20 ccm Wasser und soviel sehr verdünnte Schwefelsäure zu, dass eben saure Reaction eintritt. Hierauf destillirt man den Alcohol ab, dampft auf 20 ccm ein und filtrirt, indem man das Filtrum auswäscht. Das ganze Filtrat bringt man mit 1 g Magnesia auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Trockne und zieht den Rückstand in einem

geeigneten Extractionsapparate mit warmem Chloroform aus. Diesem entzieht man die Alcaloïde mit Hülfe der eben erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure, so dass man eine schwach saure Lösung erhält. Hierauf macht man letztere in einem Kölbchen alcalisch und schüttelt sie mit alcoholfreiem Äther. Lässt man die Ätherschicht in dem engen Halse des leicht bedeckten Kölbchens langsam eindunsten, so krystallisiren die Alcaloïde meist sehr rein heraus und können mit wenig Wasser abgewaschen, dann getrocknet und gewogen werden. Die Waschflüssigkeit und die Mutterlauge werden noch wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, um die letzten Reste der Alcaloïde zu erhalten.

Man kann noch weiterhin dieselben nach dem Trocknen der Gesamtmenge durch wiederholtes Schütteln mit dem zehnfachen Gewichte alcoholfreien Äthers teilen in einen hauptsächlich aus *Cinchonin* und *Cinchonidin* bestehenden Rückstand und eine Auflösung, welche nach dem Verdunsten des Äthers das Chinin, möglicherweise begleitet von *Chinidin* (Conchinin) hinterlässt.

Die Gegenwart des letzteren geht daraus hervor, dass die neutrale Lösung der Alcaloïde in Essigsäure nach Zusatz von weingeistigem Jodkalium einen sandigen Niederschlag von jodwasserstoffsaurem Chinidin gibt. Aus dem erwärmten Filtrate schlägt man durch Ammoniak das Chinin nieder, führt es sogleich in Äther über und wägt den nach dessen Verdunstung bleibenden Rückstand. Ausser dem Chinin enthält er amorphes Alcaloïd und häufig auch Chinamin. Um diese immer nur in geringer Menge vorhandenen Basen auszuschliessen, löst man den nach Verdunstung des Äthers bleibenden Rückstand in 10 Teilen verdünnten Weingeistes (0.915 sp. Gew.), sättigt sehr genau durch Zutröpfeln sehr verdünnter Schwefelsäure und lässt die Sulfate bei 15° eintrocknen. Der Rückstand wird mit dem dreissigfachen Gewichte Wasser zum Sieden erhitzt, worauf nach dem Erkalten das Sulfat des Chinins (vergl. § 342, S. 578) auskrystallisirt und nach dem Trocknen bei 15° gewogen werden kann. Die Sulfate der übrigen Alcaloïde bleiben nahezu vollständig in der Mutterlauge gelöst.

§ 337. Chininvalerianat. — Chininum valerianicum.

Darstellung. Man reibt 3 Teile Chinin mit 20 Teilen Wasser an, fügt 1 Teil Baldriansäure (0.934 sp. Gew.) und 50 Teile Wasser bei und digerirt unter Umrühren bei 80°, indem man nötigenfalls noch mehr Chinin zusetzt, so dass eine geringe Menge desselben ungelöst bleibt. Das Filtrat gibt beim Erkalten Krystalle, von denen man die Mutterlauge abgiesst und freiwillig weiter verdunsten lässt, oder sie zuerst bei höchstens 70° concentrirt. Erfolgt dieses rasch und bei höherer Temperatur, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich und ein Teil des Salzes scheidet sich in Form öliger Tropfen aus, welche erst nach dem Erkalten krystallinisch erstarren, während sonst schön ausgebildete, farblose Krystalle erhalten werden.

Zusammensetzung.			
	$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	73
	$C^5H^{10}O^2$	102	23
	OH^2	18	4
$C^5H^{10}O^2.C^{20}H^{24}N^2O^2+OH^2$		444	100

Ein Salz von höherem Wassergehalte wird auf obige Art nicht erhalten.

Eigenschaften. Das Chininvalerianat bildet glänzende, dünne, sehr schwach nach Baldrian riechende Krystalltafeln des triklinen Systemes, welche bei 80° zusammensintern, bei 100° das Wasser abgeben, auch schon Säure zu verlieren beginnen und sich dann in Wasser nicht mehr vollständig auflösen; ein Teil des Chinins bleibt amorph zurück. Bei 120° kann der Gewichtsverlust des Salzes leicht 14 pC erreichen.

Bei 20° erfordert das Salz 70 Teile Wasser zur Auflösung, bildet aber leicht übersättigte Lösungen. Diese sind neutral und trocknen oft in dünner Schicht schon bei 15 bis 20° in offener Schale oder über Schwefelsäure zu einer stark nach Baldriansäure riechenden Masse ein, welche sich nicht wieder vollständig in lauem Wasser auflöst. — In Weingeist ist das Chininvalerianat sehr leicht löslich und scheidet

sich beim Verdunsten in Tropfen aus, welche nicht gut krystallisiren.

Prüfung. Beim Erwärmen des Salzes mit ein wenig Salpetersäure scheiden sich Tropfen von Valeriansäure ab; in der verdünnten Lösung ist die Gegenwart des Chinins und die Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure nachzuweisen. Auch die Bestimmung des Wassergehaltes des Salzes ist von Wichtigkeit; es darf im Wasserbade während eines Tages nicht mehr als 5 pC verlieren.

Geschichte. Dieses Salz wurde 1843 durch den Prinzen LUCIAN BONAPARTE empfohlen.

§ 338. Chininhaltiges Eisencitrat. — Chininum ferrocitricum.

In den Verbindungen des Eisens mit nichtflüchtigen organischen Säuren entsteht in wässeriger Lösung durch Alcalien kein Niederschlag. Aus einer Auflösung von Eisencitrat fällt auch das Chinin kein Eisenhydrat, sondern das Alcaloïd wird langsam aufgenommen; beim Eindampfen der Flüssigkeit bleibt ein amorpher, in Wasser löslicher Rückstand, welcher durch Eintrocknen dünner Schichten auf Glas oder Porzellan in glänzenden Schuppen erhalten wird.

Ein solches Präparat wird z. B. dargestellt, indem man 6 Teile Citronsäure mit 3 Teilen Ferrum pulveratum und 500 Wasser unter Umrühren und Digeriren stark eindampft und die filtrirte Flüssigkeit, nachdem man darin 1 Teil Chinin aufgelöst hat, zur Syrupsconsistenz eindampft und in erwähnter Weise eintrocknet. Das hierzu erforderliche Chinin fällt man aus der entsprechenden Menge (1.87 Teil) Sulfat durch Ammoniak, wäscht es aus und setzt es noch feucht zu. Das bei dieser Darstellung anfangs gebildete Ferrosalz oxydirt sich während der Arbeit teilweise zu Ferricitrat. Durch das Chinin wird wohl letzteres zerlegt, jedoch kein Eisenhydrat ausgeschieden.

Um das Chinin zu bestimmen, löst man das Präparat in

wenig warmem Wasser und verfährt damit, wie bei Chininum tannicum (§ 340, S. 571) erwähnt, namentlich auch in betreff der Prüfung auf Cinchonin.

§ 339. Chinintannat. — Chininum tannicum.

Die wässerige Lösung des Chinins wird durch wässerige Gerbsäurelösung stark getrübt, solange in 45 000 Teilen der ersteren mindestens noch 1 Teil Chinin vorhanden ist. Bleibt Chinin im Überschusse, so fällt das Tannat grau-grünlich, das Filtrat schwach grün aus; Gerbsäure nimmt bei Gegenwart des Alcaloïdes ebensogut diese Färbung an, wie unter dem Einflusse anorganischer Basen (II. 355).

Gerbsaures Chinin ist in der Kälte in den meisten verdünnten Säuren so wenig löslich, dass es aus den in Wasser gelösten Chininsalzen niedergeschlagen werden kann. Von Gerbsäure selbst wird es jedoch reichlich aufgenommen.

1 Mol. Chinin wird aus seiner Lösung als Sulfat durch 1 Mol. Gerbsäure nicht vollständig gefällt, sondern erst durch mindestens 3 Mol., also 1 Mol. neutrales Chininsulfat (= 890) durch 6 Mol. (= 1932) Gerbsäure. Man löst 20 Teile Gerbsäure in 200 Teilen kaltem Wasser und lässt durch ein Filtrum 9 Teile Chininsulfat dazu tropfen, welche mit Hülfe der eben ausreichenden Menge Essigsäure im dreissigfachen Gewichte kalten Wassers gelöst worden waren. Die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit, mit Ammoniak versetzt, ohne jedoch ihre saure Reaction aufzuheben, liefert noch mehr Tannat. Man sammelt den Niederschlag auf einem eisenfreien Filtrum und wäscht ihn mit wenig Wasser ab. Nach dem Abtropfen wird er an dunkler Stelle ausgebreitet und bei 40°, ganz zuletzt erst kurze Zeit bei 100°, getrocknet.

Will man von Chinin ausgehen, so reibt man 1 Teil desselben mit 5 Teilen Gerbsäure zusammen, fügt die zur Auflösung eben erforderliche Menge Weingeist (0.88 sp. Gew.) dazu, dampft ein und zerreibt den Rückstand.

Zusammensetzung. Der Darstellung gemäs könnte sich diese für das trockene Salz folgendermassen ergeben:

$C^{20}H^{24}N^2O^2$	324	25
$3(C^{14}H^{10}O^9)$	966	75
	1290	100

Es lässt sich jedoch nicht beweisen, dass das Präparat eine bestimmte chemische Verbindung ist; in lufttrockenem Zustande enthält es Wasser.

Nach anderen Vorschriften werden nicht gleiche Präparate erhalten.

Eigenschaften. Das aus Chininsalzen gefällte gerbsaure Chinin ist ein lockeres Pulver mit einem Stiche ins gelbliche. Es wird, einmal getrocknet, von kaltem Wasser nur sehr wenig aufgenommen, indem es eine Spur Gerbsäure abgibt. In ungefähr 50 Teilen siedenden Wassers ballt es sich anfangs zusammen und löst sich dann zu einer klaren, sauer reagirenden, in der Kälte sich trübenden Flüssigkeit; bei längerer Einwirkung des heissen Wassers scheidet sich jedoch Chinin ab. Jene nach dem Erkalten trübe Lösung enthält nur so wenig Chinin, dass Ammoniak darin keine Trübung hervorruft, sondern nur die von der Gerbsäure herrührende Rotfärbung; eine geringe Menge Chinin wird allerdings noch durch Kaliumquecksilberjodid angezeigt.

Ziemlich reichlich ist das Tannat in warmem Glycerin löslich, wenig in siedendem Weingeiste, Äther, Chloroform. Die weingeistige, mit Wasser verdünnte Auflösung fluorescirt deutlich und wird auf Zusatz von Eisenchlorid blauschwarz. In Säuren ist das gerbsaure Chinin, solange es feucht ist, besonders in der Wärme leicht löslich und fällt bei der Neutralisation, wie auch auf reichlichen Zusatz von Salmiak und manchen anderen leicht löslichen Salzen wieder heraus. Ammoniak, Kali oder Natron, nicht die Carbonate, färben das Tannat unter Abscheidung von Chinin schön rot. Übergiesst man es mit Chlorwasser (oder Jodwasser) und fügt Ammoniak bei, so entsteht nicht die grüne Farbe des Thalleiochins, sondern wegen der Gerbsäure eine bald vorübergehende, schön

rote Färbung (§ 260, II., S. 356). Im Glasrohre erhitzt, gibt das Tannat roten Teer (II., Seite 558).

Prüfung. Man überzeugt sich, dass das Präparat in kaltem Wasser nur in höchst geringer Menge löslich ist und dass das Filtrat keine anderen Säuren als Gerbsäure enthält. Um das Chinin zu bestimmen, reibt man das Tannat mit dem doppelten Gewichte Ätzkalk und Wasser zu einem steifen Breie, trocknet denselben im Wasserbade, pulvert den Rückstand und kocht ihn mehrmals mit Chloroform aus. Das beim Verdunsten zurückbleibende Alcaloïd ist zu wägen und qualitativ nach § 335 zu prüfen.

Geschichte. Seit 1831 in Gebrauch.

§ 340. Chininhydrochlorid. Salzsaures Chinin. — Chininum hydrochloricum.

Darstellung. Man löst 89 Teile neutrales Chininsulfat in 1400 Teilen heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure und mischt 24.4 Teile Chlorbaryum, gelöst in 36 Teilen heissem Wasser, zu. Bei der Abkühlung krystallisirt salzsaures Chinin heraus und die abgegossene Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch mehr davon. Rührt man Chinin mit 12 Teilen heissem Wasser an und neutralisirt mit verdünnter Salzsäure (1.060), so erhält man dasselbe Salz.

Zusammensetzung:			
	Chinin	324.0	81.72
	HCl	36.5	9.20
	$2\,OH^2$	36.0	9.08
$C^{20}H^{24}N^2O^2.HCl+2\,OH^2$		396.5	100.00

Eigenschaften. Das salzsaure Chinin bildet weiche Krystallnadeln, welche in gelinder Wärme verwittern; sie lösen sich bei 15° in 34 Teilen Wasser zu einer neutralen, *nicht fluorescirenden* Flüssigkeit auf, welche auch durch Zusatz von freien Säuren nicht fluorescirend wird. Wohl aber tritt dieses einigermassen bei starker Verdünnung mit Wasser ein. Setzt man jetzt Salzsäure zu, so verschwindet die Fluorescenz, kann aber durch weiteren Wasserzusatz wieder hervorgerufen werden.

Bei Siedehitze nimmt das Wasser sein gleiches Gewicht des Salzes auf. Dasselbe löst sich in 3 Teilen Weingeist von 0.880 sp. Gew., auch reichlich, unter Wasserabscheidung, in Chloroform; entwässert man das Salz, so genügt bei 15° schon das gleiche Gewicht Chloroform zur Lösung. Am Lichte wird das Hydrochlorid weit leichter und stärker braun, als das neutrale Sulfat, welches beinahe 10 pC weniger Chinin enthält.

Prüfung. Durch die bei Chinin (§ 335) angegebenen Reactionen wird die Anwesenheit von Chinin, ausserdem die Abwesenheit von Baryum und von Schwefelsäure festgestellt und anderseits Salzsäure nachgewiesen. In letzterer Hinsicht ist zu beachten, dass das Chinin mit Silbernitrat zu einer in 300 Teilen Wasser von 15° löslichen Verbindung $NO^3Ag.C^{20}H^{24}N^2O^2$ zusammentritt. Wenn man daher eine Auflösung des Chininhydrochlorides, z. B. in 100 Teilen Wasser, mit Zehntel-Normalsilberlösung versetzt, so erhält man keinen Niederschlag von Chlorsilber oder doch nur eine leichte Trübung. Erst auf Zusatz von Salpetersäure tritt die entsprechende Ausscheidung von Chlorsilber ein.

Wenn man 2 g des Hydrochlorides mit 1 g Natriumsulfat ($SO^4Na^2+10OH^2$) und 20 g Wasser eine halbe Stunde unter öfterem Schütteln bei 15° zusammenstellt, so wird das Chinin in Sulfat umgewandelt; 5 ccm des Filtrates können dann in der § 336, S. 566 angegebenen Art auf die übrigen China-Alcaloïde geprüft werden. Denselben Zweck erreicht man durch Auflösung von 0.2 g des Chininhydrochlorides in 5 ccm Wasser und Zugabe von 3 ccm alcoholfreien Äthers und 5 Tropfen Ammoniak (0.96 sp. Gew.). Das kräftig durchgeschüttelte Gemenge darf, nachdem es einen halben Tag bei 10° bis 15° in geschlossenem Glase gestanden, keine Krystalle zeigen. Der Äther genügt, um das in Freiheit gesetzte Chinin in Lösung zu behalten, aber die anderen Alcaloïde, besonders das Cinchonin, müssten auskrystallisiren.

Mit Salpetersäure (1.2 sp. Gew.) darf das Salz sich höchstens sehr schwach gelblich, aber nicht rot färben. Letzteres würde z. B. bei Gegenwart von Morphin oder Brucin der Fall

sein. Auf Morphin wird ferner auch in folgender Art geprüft. Man löst 0.5 g des Hydrochlorides, welche einer guten Durchschnittsprobe zu entnehmen sind, in 17 g warmen Wassers auf und gibt einige Tropfen des bei Morphin (§ 309, S. 490) erwähnten Gemenges von Kaliumferricyanid und Ferrichlorid zu, wodurch augenblicklich ein blauer Niederschlag hervorgerufen wird, wenn Morphin zugegen ist. Nach mehreren Stunden kann sich jedoch auch bei Abwesenheit von Morphin ein solcher Niederschlag zeigen. Endlich lässt sich das Morphin auch vermittelst Jodsäure (§ 309, S. 492) erkennen, sowie vermittelst Calciumhydroxyd von dem Chinin trennen (§ 308, S. 490).

Die Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen des Salzes bei 100° gewährt ebenfalls einen Anhaltspunct für die Beurteilung des Chininhydrochlorides.

§ 341. Saures Chininsulfat. Monochininsulfat. — Chininum bisulfuricum.

Darstellung. 3 Teile neutrales Chininsulfat werden bei 60° in 15 Teilen Wasser unter Zusatz von 2 Teilen verdünnter Schwefelsäure (sp. Gew. 1.115) gelöst, filtrirt und in die Kälte gesetzt.

Zusammensetzung:	Chinin	324	59.12
	SO^4H^2	98	17.89
	$7\,OH^2$	126	22.99
$SO^4H^2.C^{20}H^{24}N^2O^2+7\,OH^2$		548	100.00

Eigenschaften. Dieses Sulfat bildet sehr ansehnliche Prismen des rhombischen Systemes, welche jedoch schon bei 25° ihre Durchsichtigkeit verlieren und über Schwefelsäure $6\,OH^2$ abgeben; das letzte Molecül Wasser entweicht bei 100°.

Das Sulfat mit vollem Wassergehalte schmelzt im Glasrohre bei 78°, wird jedoch nach Verdampfung des Krystallwassers wieder fest. Das unveränderte Salz liefert bei 13° mit 11 Teilen Wasser eine stark sauer reagirende und besonders in der Kälte schön fluorescirende Flüssigkeit von

bitterem, nicht saurem Geschmacke. Auch in Weingeist ist dieses Sulfat reichlicher löslich als das neutrale, nämlich schon bei 15° in 32 Teilen Weingeist von 0.880 sp. Gew.; aus warmem, verdünnten Weingeiste (0.894) schiesst das saure Sulfat beim Erkalten sehr schön an.

In wässeriger Lösung wird es durch das Sonnenlicht in Chinicinsalz übergeführt, was aber weit langsamer erfolgt, als bei der Lösung des neutralen Sulfates. Das saure Sulfat gibt erst nach wochenlanger Einwirkung des Sonnenscheines eine dunkelbraune Lösung, worin alles Chinin umgewandelt ist.

Wenn man das Bisulfat bei 100° entwässert, was in offenem Schälchen ohne Schmelzung erfolgt, so wird es bei 135° unter Schmelzung saurer in *Chinicinsulfat* übergeführt. Weiter erhitzt, wird es gelb, dann rot, verkohlt endlich und stösst den roten Dampf (Seite 558) weit schöner aus, als die übrigen Chininsalze. Wenn das Chinicinbisulfat, in wenig Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat digerirt wird, so krystallisirt aus dem neutralen Filtrate neutrales Sulfat, welches mit Ammoniak gefällt und mit Äther aufgenommen wird. Weitere Reinigung lässt sich erreichen, indem man das Chinicin in Form von Sulfat oder Oxalat aus Chloroform oder Alcohol umkrystallisirt. Aus reinstem Salze durch Ammoniak wieder gefällt und mit Äther aufgenommen, bleibt das *Chinicin* doch immer nur als gelbliche, unkrystallisirbare, wasserfreie Masse zurück, welche schon bei 60° schmelzt, sich in höherer Temperatur mehr und mehr dunkel färbt und sich dem *Chinoïdin* nähert.

Das Chinicin schmeckt bitter, reagirt alcalisch, zieht Kohlensäure an, verhält sich zu Chlorwasser und Ammoniak dem Chinin und Chinidin ähnlich, wird aber nicht so schön grün. Dagegen nehmen die Chinicinsalze auf Zusatz von Säuren keine Fluorescenz an. Das Chinicin ist procentisch gleich zusammengesetzt wie das Chinin, dreht aber rechts.

Wird die Auflösung des Chininbisulfates in heissem Weingeiste (0.880 sp. Gew.) mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so erhält man in der Kälte eine Gallerte, welche sich, von der

Flüssigkeit getrennt und auf einer porösen Unterlage getrocknet, allmählich in Kryställchen von der Zusammensetzung $C^{20}H^{24}N^2O^2.2\,SO^4H^2+5\,OH^2$ umwandelt, die sich aus wenig heissem Wasser umkrystallisiren lassen, doch am Lichte leicht braun werden.

Das Chinin bildet also, vom Krystallwasser abgesehen, drei Sulfate: (a) $SO^4H^2(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, Dichininsulfat,
(b) $SO^4H^2(C^{20}H^{24}N^2O^2)$, Monochininsulfat,
(c) $(SO^4H^2)^2C^{20}H^{24}N^2O^2$, Chininbisulfat.

Da die Schwefelsäure zweibasisch ist, so muss das Salz (a) als neutrales Sulfat aufgefasst werden, womit auch im Einklange steht, dass das Nitrat nach der Formel $NO^3H(C^{20}H^{24}N^2O^2)+OH^2$ zusammengesetzt ist, und dass das Chlorwasserstoffsäure-Salz $(C^{20}H^{24}N^2O^2)HCl$ sich ebenfalls als neutrale Verbindung erweist.

Das Sulfat (b) ist demnach als saures Salz zu bezeichnen und (c) als ein übersaures. Man hatte bis 1854 das Molecül des Chinins $= C^{10}H^{12}NO$ gesetzt, so dass hiernach das Salz $SO^4H^2(C^{10}H^{12}NO)^2$, welches identisch mit dem obigen Salze (b) ist, als neutrales Sulfat erschien und folgerichtig das Salz (a) als *basisches* bezeichnet werden musste. Noch jetzt wird in der Praxis diese Ausdrucksweise oft gebraucht.

Zu Gunsten der Halbirung der Formel des Chinins liesse sich anführen, dass es z. B. ein gut krystallisirbares Salz $C^{20}H^{24}N^2O^2(HBr)^2$ gibt, und dass die Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2(HCl)^2$ sich mit $PtCl^4$, mit $HgCl^2$ und $ZnCl^2$ zu gleichfalls krystallisirenden Salzen vereinigt. In diesen Fällen könnte als Formel des Chinins $C^{10}H^{12}NO$ angenommen werden.

Prüfung. Der Gewichtsverlust, den das saure Chininsulfat bei 100° erleidet, muss beinahe 23 pC betragen. Dasselbe lässt sich, mit der Hälfte seines Gewichtes Ammoniak von 0.960 sp. Gew. eingetrocknet, in gleicher Weise untersuchen, wie das neutrale Chininsulfat, da das hier beigemischte Ammoniumsulfat die Prüfungen nicht beeinflusst.

§ 342. Neutrales Chininsulfat. Dichininsulfat. — Chininum sulfuricum.

Darstellung. Die Alcaloïde sind in den Chinarinden in Form von Salzen der Chinagerbsäure vorhanden, welche zwar nicht so schwer löslich sind, wie die entsprechenden Verbindungen der Gallusgerbsäure, aber doch durch Wasser allein nicht ausgezogen werden können. Das sauer reagirende Decoct der Chinarinden enthält vorzugsweise die Gerbsäuresalze des Cinchonins und Chinidins; gerade die Salze der wertvolleren Alcaloïde, Chinin und Cinchonidin, gelangen weniger in Lösung.

Man erschöpft das Rindenpulver durch wiederholtes Aufgiessen von jeweilen dem vierfachen Gewichte kalten Wassers, welches durch allmählich zu vermindernden Zusatz von wenig Schwefelsäure immer entschieden, doch schwach sauer gehalten wird. Die Auszüge übersättigt man mit Kalkmilch, sammelt das niedergefallene Gemenge von Alcaloïd, Gyps, Calciumhydroxyd, Calciumchinovat, chinagerbsaurem Calcium und gewährt durch langsames Trocknen der Chinagerbsäure Zeit, in unlösliches Chinarot überzugehen. Der schliesslich vollkommen getrocknete Niederschlag wird mehrmals mit stärkstem Weingeiste ausgekocht, aus welchem nach dem Erkalten Cinchonin anschiesst, worauf man die Auflösung mit Schwefelsäure beinahe vollständig neutralisirt und den Alcohol abdestillirt. Der grösste Teil des Chinins krystallisirt nun als Sulfat heraus. Man bringt es mit dem fünfundzwanzigfachen Gewichte heissen Wassers in Lösung, säuert diese eben an, entfärbt mit Tierkohle, lässt wieder krystallisiren und wiederholt diese Behandlung noch einmal.

In der Mutterlauge bleiben die Sulfate der übrigen Alcaloïde nebst wenig Chinin.

Zur Darstellung des Chininsulfates wird in manchen Fabriken die Löslichkeit des Alcaloïdes in den Kohlenwasserstoffen benutzt, welche man aus bituminösen Schiefern gewinnt. Die Rindenauszüge werden mit Natriumcarbonat gefällt, das Chinin durch Schütteln mit dem Schieferöle aufgelöst und

diesem durch die angemessene Menge verdünnter, heisser Schwefelsäure entzogen. Die übrigen Alcaloïde, namentlich das Cinchonin, gehen nur in sehr geringer Menge in das Öl über. In America scheint in ähnlicher Weise Amylalcohol zur Darstellung des Chinins zu dienen.

Die Gesamtmenge des alljährlich fabricirten Chininsulfates dürfte ungefähr 120 000 kg betragen, also gegenwärtig (September 1887) einen Wert von über 6 Millionen Mark darstellen.

Die grossen Preisschwankungen des Chininsulfates, nur z. B. seit 1877 bewegen sich zwischen 545 Mark (Mai 1877) und 57 Mark (September 1887) für das Kilogramm.

Die geringe Löslichkeit des Chininsulfates erleichtert seine Darstellung so sehr, dass es das einzige in grossem Masstabe dargestellte Chininsalz ist; aus diesem werden erst die übrigen Verbindungen, auch die freie Base (§ 335, S. 557) selbst, gewonnen. Deutschland hat sechs Chininfabriken, mehr als jedes andere Land, aufzuweisen.

Zusammensetzung.

$2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$	648	74.81		$2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$	648	72.81
SO^4H^2	98	11.24	oder	SO^4H^2	98	11.01
$7\,OH^2$	126	14.45		$8\,OH^2$	144	16.18
	872	100.00			890	100.00

wasserfrei: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$ 648 86.86

SO^4H^2 98 13.14

746 100.00

Es lässt sich nicht beweisen, welche Formel dem wasserhaltigen Salze zukommt; möglich, dass es der Zusammensetzung $(SO^4H^2.2\,C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 15\,OH^2$ entspricht, welche 15.82 pC Krystallwasser bedingt.

Dass der Wassergehalt des in den Handel gelangenden Salzes bis 15.8 pC beträgt, steht allerdings im Einklange mit dieser letzteren Formel. Doch kann zu gunsten der ersten angenommen werden, das Salz ziehe leicht eine geringe Menge Feuchtigkeit an. Da seine Krystallnadeln jedoch glanzlos zu

sein pflegen, so lässt sich mit mehr Recht umgekehrt eine leichte Verwitterung behaupten, wenn man dem Sulfate $8\,OH^2$ geben will. Wenn übrigens dem Chininsulfate das entsprechende Salz des Cinchonidins, $(C^{19}H^{22}N^2O)^2SO^4H^2 + 6\,OH^2$, beigemengt ist, so muss der geringere Wassergehalt dieses Sulfates (13.60 pC) berücksichtigt werden. Daher mag sich erklären, dass man auch Chininsulfat trifft, welches bei 100° nicht einmal völlig 13 pC verliert.

Eigenschaften. Das neutrale Chininsulfat bildet monokline, niemals gut ausgebildete Prismen, oder gewöhnlicher biegsame, lockere Nadeln. Sie verlieren leicht gegen 12 pC Wasser, wenn das Salz an trockener, mässig erwärmter Luft oder über Schwefelsäure ausgebreitet liegt. Die übrig bleibende Verbindung $SO^4H^2(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 2\,OH^2$, mit 4.6 pC Wasser, krystallisirt aus heissem Weingeiste von 0.852 sp. Gew. Bei 100° vollständig entwässertes Sulfat krystallisirt aus warmem Chloroform; es zieht aus der Luft rasch 4.6 pC Wasser wieder an, aber die Aufnahme der ferneren Molecüle Wasser erfolgt nur äusserst langsam bis zum ursprünglichen Betrage.

Das lufttrockene Sulfat mit dem vollen Wassergehalte schmelzt unzersetzt, wird bei stärkerem Erhitzen rot und gibt schön roten Dampf (Seite 558).

1 Teil jenes gewöhnlichen Salzes mit 7 oder 8 Mol. Wasser erfordert zur Lösung gegen 800 Teile Wasser von 15°, 25 Teile bei Siedehitze; die kalt gesättigte Auflösung zeigt keine oder nur sehr schwache Fluorescenz und verhält sich zu den Reagentien wie bei Chinin, § 335, S. 561, angegeben. Bei 15° gesättigtes Kalkwasser erzeugt in der bei gleicher Temperatur dargestellten, gesättigten Chininsulfatlösung einen Niederschlag von Chininhydrat, welcher sich wieder klar auflöst, sobald das Volum des zugesetzten Kalkwassers sich dem doppelten Volum der Chininlösung nähert.

Zur Auflösung von 1 Teil Chininsulfat sind nicht viel über 100 Teile Weingeist von 0.85 sp. Gew. bei 15° und 5 Teile desselben bei 75° erforderlich.

1000 Teile alcoholfreien Chloroforms vermögen bei 15°

kaum 1 Teil des entwässerten und noch weniger des unveränderten Salzes aufzunehmen, aber 10 Gewichtsteile einer Mischung von 1 Volum absolutem Alcohol und 2 Volum Chloroform nehmen bei 18° schon 1 Gewichtsteil des wasserhaltigen Sulfates auf. 40 Teile Glycerin vermögen 1 Teil des letzteren bei 15° in Lösung zu behalten. Lackmuspapier wird von neutralem Chininsulfat nicht verändert. Eine Auflösung des gereinigten Lackmusfarbstoffes in Wasser, welche rötlich braun gefärbt ist, wird nach dem Schütteln mit einzelnen Sorten des Chininsulfates unverkennbar blau.

Zerreibt man Chininsulfat mit der Hälfte seines Gewichtes Baryumcarbonat, und kocht es mit einer angemessenen Menge Wasser, so wird das Chinin abgeschieden; das schwefelsäurefreie Filtrat enthält nur die entsprechende Menge Chinin in Auflösung.

Von gesättigter Lösung des Seignettesalzes (§ 85) wird Chininsulfat nicht aufgenommen; das durch Zersetzung entstehende Chinintartrat ist nämlich ebensowenig löslich in den Sulfaten der Alcalimetalle, wie in den Tartraten. Dieses Verhalten kann daher auch wohl zur Abscheidung des Chinins dienen.

Löst man 5 Teile neutrales Chininsulfat in 250 Teilen heissem Weingeiste von 0.89 sp. Gew., dem man 2 Teile verdünnte Schwefelsäure (1.11 sp. Gew.) zusetzt, und tropft 2 Teile Jod, gelöst in 20 Teilen Weingeist (0.880), hinzu, so scheiden sich grüne, metallglänzende Blättchen ab, welche aus siedendem Weingeiste umkrystallisirt werden können, doch immer nur sehr klein ausfallen. Diese in Wasser und kaltem Weingeiste fast unlösliche Verbindung:

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^4 + 3SO^4H^2 + 2HJ + 4J + 3OH^2,$$

1845 zuerst von BOUCHARDAT bemerkt, aber nach HERAPATH, der sie 1852 näher untersuchte, *Herapathit* genannt, kann ihrer geringen Löslichkeit wegen zur quantitativen Bestimmung des Chinins dienen, da die entsprechenden Jodverbindungen der anderen Chinaalcaloïde sich leicht auflösen.

§ 343.

Prüfung. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen das Chininsulfat bei 100° erleidet, gewährt schon gute Anhaltspuncte; aus den oben angedeuteten Gründen schwankt derselbe bei richtig beschaffenem Salze innerhalb enger Grenzen in der Nähe von 14.6 pC. Die meisten Verfälschungen müssten diese Zahl verändern. Das entwässerte Sulfat löst man im 30fachen Gewichte siedenden Wassers; die Flüssigkeit muss klar, farblos und neutral sein. Lässt man sie erkalten und unter gelegentlichem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen, so krystallisirt das Salz nahezu vollständig heraus. Sammelt man es und lässt es auf dem Filtrum zuletzt bei 100° trocknen, so darf sein Gewicht nur sehr wenig von dem der in Arbeit genommenen Probe abweichen.

Durch Eindampfen des Filtrates, welches durch Nachwaschen des Chininsalzes mit wenig kaltem Wasser noch angemessen vermehrt werden mag, gelangen Beimengungen verschiedenster Art zur Anschauung. Die Salze der meisten übrigen Alcaloïde z. B. würden hier vermittelst dieser „Concentration" zu finden sein.

Auch bei Behandlung des zu untersuchenden Chininsulfates mit dem oben, Seite 579, erwähnten Gemische von Chloroform und Alcohol würden die meisten hier etwa in Betracht kommenden anorganischen Substanzen, z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Ammoniumsalze, Calciumphosphat, ungelöst bleiben. Es ist viel umständlicher, durch Verbrennung auf anorganische Stoffe zu prüfen, weil das Chininsulfat zunächst nur verkohlt und erst nach wiederholter Befeuchtung mit Salpetersäure ganz verbrennt. Gewisse organische Körper, welche beigemengt sein könnten, würden bei der Verdünnung der Auflösung des Salzes in Chloroform-Alcohol mit Wasser eine Trübung veranlassen oder saure Reaction darbieten, wie z. B. Stearinsäure.

Manche organische Stoffe färben concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte, das Chininsulfat aber nicht. Salicin, Veratrin werden durch Schwefelsäure rot,

Zucker sehr bald schwarz; Brucin und Morphin rufen in Salpetersäure, selbst wenn sie in geringsten Spuren dem Chinin beigemengt wären, rote Färbung hervor. Morphin ist ausserdem durch die bei Chininum hydrochloricum (§ 340) angedeuteten Kennzeichen zu finden, ebenso Strychnin vermittelst der bei diesem (§ 319, S. 515) angeführten Reactionen. Die genauere Nachforschung lässt sich durch die oben erwähnte „Concentration" sehr verschärfen, auch in der Weise, dass man z. B. das Chinin mit einer zur Lösung ungenügenden Menge heissen Wassers behandelt und den Rückstand prüft.

Nachdem auch die Abwesenheit von Chloriden und Nitraten erwiesen ist, wird mit Hülfe der unter Chinin (§ 335) angeführten Reactionen dargethan, dass dieses Alcaloïd, und zwar als *neutrales* Sulfat vorliegt.

Um endlich noch auf die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Chinidins (Conchinins) zu prüfen, stützt man sich auf die geringere Löslichkeit des Chininsulfates einerseits und auf die Leichtigkeit, mit welcher Chinin in Ammoniak übergeht. Schüttelt man neutrales Chininsulfat mit einer zur Lösung bei weitem nicht zureichenden Menge heissen Wassers und lässt unter öfterem Schütteln einige Stunden stehen, so ist im Filtrate bei 20° nur wenig Chininsulfat, nämlich ungefähr $^1/_{800}$, enthalten. Tropft man Ammoniak zu, so entsteht ein im Überschusse desselben löslicher Niederschlag von Chininhydrat. 4 Vol. bei 20° gesättigter wässeriger Auflösung des Chininhydrates geben z. B. mit 5 Vol. Ammoniak von 0.960 sp. Gew. eine klare Mischung, aber die anderen Alcaloïde erfordern sehr viel mehr Ammoniak zur Klärung. Auf 4 Vol. Chinidinsulfat-Lösung sind 50 Vol. Ammoniak (0.960) erforderlich. Ähnliche Zahlen können sich unter den hier in Frage stehenden Umständen für die Sulfate des Cinchonins und Cinchonidins ergeben, welche viel leichter löslich sind. Bei 15° verlangt 1 Teil Chinidinsulfat ungefähr 100 Teile Wasser zur Lösung, 1 Teil Cinchoninsulfat nahezu 70 Teile, 1 Teil Cinchonidinsulfat ziemlich ebensoviel. Von diesen drei Sulfaten werden

also verhältnismässig grössere Mengen gelöst werden, wenn ein damit verunreinigtes Chininsulfat mit weniger Wasser erwärmt wird, als zur gänzlichen Auflösung nötig wäre.

Nimmt man von 2 g Chininsulfat, die mit 20 Teilen Wasser, zuletzt bei 15°, geschüttelt werden, 5 ccm Filtrat, so muss dieses auf Zusatz von 7 ccm Ammoniak von 0.96 sp. Gew. klar bleiben, oder alsbald klar werden. Bedient man sich eines Ammoniaks von 0.92 sp. Gew., so genügen hiervon schon 5 ccm zur Klärung und letztere tritt auch schärfer ein.

Auf Chinidin prüft man übrigens einen anderen Teil des Filtrates, von welchem 5 ccm vorweg genommen worden waren, mit einigen Tropfen gesättigter, weingeistiger Jodkaliumlösung. Bei Anwesenheit von Chinidin entsteht eine Trübung, indem sich körniges Chinidin-Hydrojodid ausscheidet, welches erst in 1250 Teilen Wasser von 15° löslich ist.

Auch können Chinidinsulfat nebst Cinchoninsulfat dadurch erkannt werden, dass man 1 g des entwässerten Präparates bei 15° mit 15 ccm alcoholfreien Chloroformes schüttelt und 10 ccm des Filtrates verdunsten lässt. Reines neutrales Chininsulfat hinterlässt nicht über 35 mgr Rückstand, während die Sulfate des Cinchonins und Chinidins so reichlich von Chloroform aufgenommen werden, dass der Verdampfungsrückstand weit höher ausfallen müsste, wenn diese Basen in irgend erheblicher Menge vorhanden wären; sie bleiben dann als amorphe Masse zurück, während die geringe Menge des vom Chloroform gelösten Chininsulfates krystallisirt.

Das neutrale Chinintartrat, $C^4H^6O^6(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + OH^2$ (= 816), ist in Wasser sehr wenig löslich; ebenso das entsprechende Cinchonidinsalz (Seite 588). Die Tartrate des Cinchonins und Chinidins hingegen werden bei 15° schon von 38 Teilen Wasser aufgelöst. Die Menge des von einer gewogenen Probe Chininsulfat gelieferten Tartrates kann also auch zur Beurteilung des ersteren dienen. 100 Teile des reinen Sulfates, $SO^4H^2(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 + 7OH^2$, müssten 93.58 Teile Tartrat liefern, welches bei 100° getrocknet werden kann, ohne Wasser zu verlieren. Man löst 5 g Sulfat in 200 Teilen

siedenden Wassers auf und gibt 5 g Seignettesalz zu, worauf in 24 Stunden das Tartrat des Chinins herauskrystallisirt und dasjenige des Chinidins grösstenteils in Lösung bleibt, sofern dessen Menge nicht sehr beträchtlich ist. Je mehr das Gewicht des mit sehr wenig Wasser abgewaschenen, dann bei 100° getrockneten Chinintartrates sich der Zahl von 93.58 pC nähert, desto reiner muss das in Arbeit genommene Chininsulfat gewesen sein.

Zieht man das in obiger Weise auf Cinchonin und Chinidin untersuchte Sulfat nochmals bei 15° mit derselben Menge Chloroform aus, so bleibt fast alles Cinchonidinsulfat ungelöst zurück. Man schüttelt nach dem Abdunsten des Chloroforms 1 g derartigen Rückstandes mit 10 ccm Wasser und gibt zu 5 ccm des Filtrates 7 ccm Ammoniak (0.96 sp. Gew.), worauf ein Niederschlag von Cinchonidin entsteht, wenn dieses Alcaloïd vorhanden war.

Zur Bestätigung kann eine andere Probe des Präparates bei 100° getrocknet, mit kleinen Mengen alcoholfreien Chloroforms von den Sulfaten des Cinchonins und Chinidins befreit, hierauf das zurückbleibende Gemenge von Sulfaten des Chinins und Cinchonidins in angesäuertem Wasser gelöst und durch Ammoniak gefällt werden. 5 g des getrockneten Niederschlages werden in 25 ccm einer Weinsäurelösung gebracht, welche 2.5 g der Säure enthält, worauf nach einem Tage ein etwaiger Rest des Chinidins als Tartrat herauskrystallisirt. Wird alsdann das Filtrat erwärmt und sehr genau, zuletzt durch Schütteln mit Calciumcarbonat neutralisirt, so krystallisirt sofort nach dem Erkalten Cinchonidintartrat heraus, während Chinintartrat vorerst noch gelöst bleibt.

Die Auflösungen der Salze des Chinins lenken die Polarisationsebene nach links ab, ebenso, aber um einen viel geringeren Betrag, die Cinchonidinsalze, während die Salze des Cinchonins und des Chinidins rechts drehen. Die Bestimmung dieses Ablenkungsvermögens lässt sich daher auch zu einer scharfen Prüfung des Chininsulfates verwenden. Zu diesem Ende ist es zweckmässig, sich der Tartrate zu bedienen,

welche durch Fällung einer Auflösung des zu prüfenden Sulfates in siedendem Wasser vermittelst Natriumtartrat oder Seignettesalz (§ 85) erhalten werden (Seite 579).

Die Schwefelsäure des Chininsulfates lässt sich mit Hülfe der volumetrischen Analyse bestimmen. Man löst eine gewogene Menge des Sulfates in Weingeist auf, versetzt sie mit einigen ccm Phenolphtaleïn (0.818 g in 50 ccm Weingeist und 50 ccm Wasser) und lässt Zehntel-Normalnatron dazu fliessen, bis eben Rötung eintritt. Das Chinin wird, Molecül um Molecül, durch das Natron verdrängt, reagirt aber nicht auf Phenolphtaleïn. Der Eintritt der Rötung zeigt also nur den Augenblick an, in welchem die Schwefelsäure durch Natron, statt durch Chinin neutralisirt ist; letzteres ist ohne Einfluss.

Wären dem Chininsulfat die übrigen *Chinabasen in freiem Zustande* beigemengt, so würden sie bei der Auflösung des Sulfates in heissem Wasser zurückbleiben. Auf ihre Anwesenheit würde man ferner aufmerksam durch die stark alcalische Reaction, welche das Präparat siedendem Wasser mitteilen müsste, wenn es freie Chinaalcaloïde enthielte. Chininsulfat, welches man auf einen mit Weingeist befeuchteten Streifen rotes Lackmuspapier streut, verändert dessen Farbe nicht, wenn man aber dem Salze auch nur 3 pC Cinchonin beimengt, so ist das Reagenspapier nach dem Abdunsten des Weingeistes stark blau; selbst bei 1 pC Cinchoningehalt tritt die Blaufärbung noch ein, wenn das Papier schliesslich mit Wasser schwach befeuchtet wird. Eine solche Ware müsste man ferner mit Kalkmilch zur Trockne bringen, den Rückstand mit Weingeist auskochen und die nach dem Verdunsten des Alcoholes bleibenden getrockneten Alcaloïde wiederholt mit keinen Mengen Äther ausziehen, wobei das Cinchonin (nebst etwas Cinchonidin) zurückbliebe.

Geschichte. PELLETIER und CAVENTOU gaben 1827 den Anstoss zur Fabrication dieses Salzes, welche besonders auch in Deutschland sehr schwunghaft betrieben wird.

§ 344. Chinoïdin.

Darstellung. Nachdem in der bei Chininsulfat § 342, S. 576 angegebenen Weise dieses Salz auskrystallisirt ist, enthält die Mutterlauge neben geringen Resten desselben die Sulfate der übrigen krystallisirbaren Basen und des amorphen Alcaloïds. Durch Zusatz von neutralem Natrium-Tartrat kann daraus das schwerlösliche weinsaure Cinchonidin abgeschieden werden, aus dem Filtrate vermittelst Weinsäure der grösste Teil des Chinidins (Conchinins) als Bitartrat. Die dunkelbraune Flüssigkeit liefert endlich auf Zusatz von Natron das amorphe Chinoïdin, gemengt mit kleinen Mengen krystallisirbarer Alcaloïde. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser durchgeknetet, bis er nichts mehr abgibt, noch warm in Stangen oder Platten geformt und in gelinder Wärme ausgetrocknet.

Dieses rohe Chinoïdin kann einer weiteren Reinigung unterworfen werden, indem man von der Eigenschaft seiner Salze ausgeht, durch mässig concentrirte Auflösung von Natriumthiosulfat nicht niedergeschlagen zu werden. Man löst zu diesem Ende 320 g rohes Chinoïdin in einem Liter Normal-Salzsäure (36.5 HCl in 1000), macht nötigenfalls schwach alcalisch und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, wenn sie sich kupferhaltig und eisenhaltig erweisen sollte. Auf Zusatz von 124 g Natriumthiosulfat in gleichviel Wasser scheidet sich ein dunkelbrauner Syrup ab, welcher sich bei ruhigem Stehen während einiger Tage noch vermehrt. Die klare Flüssigkeit wird dann durch ferneren Zusatz von Thiosulfat nicht mehr gefällt, oder die leichte Trübung verschwindet bei Verdünnung mit Wasser. Man schlägt nun aus derselben das Chinoïdin mit Ätznatron nieder, wäscht es aus und trocknet es im Wasserbade. Das in dieser Art erhaltene braune Pulver, ungefähr $^1/_3$ des Rohmateriales betragend, gibt etwa 70 pC an Äther ab.

Zusammensetzung. Das Chinoïdin ist noch nicht in reiner Form erhalten worden. Gegenwärtig besteht das käufliche Präparat fast ganz aus dieser amorphen Base, deren dunkle

Färbung nicht zu beseitigen ist. Während die Industrie es heutzutage versteht, die krystallisirbaren Alcaloïde bis auf geringe Reste aus dem Chinoïdin abzuscheiden, kamen in früherer Zeit z. B. Präparate mit 40 pC Chinidin vor; kaum finden sich gegenwärtig noch ausnahmsweise Chinoïdinsorten, welche erhebliche Mengen krystallisirbarer Basen enthalten. Häufiger dürften wohl Chinicin und Cinchonicin vorhanden sein, welche sich im Laufe der Fabrication bilden mögen. Neutrale Auflösung des rohen Chinoïdins in Salzsäure gibt auf Zusatz leichtlöslicher Salze verschiedenster Art einen schwarzen Niederschlag, welcher nicht selten *Chinovin* enthält, das in Äther übergeführt werden kann, wenn der Niederschlag mit angesäuertem Wasser und Äther geschüttelt wird.

Eigenschaften. Das Chinoïdin bildet gewöhnlich eine fast schwarze, in der Kälte glänzend muschelig brechende Masse, welche meist unter 100° erweicht; auch das dunkelbraune Pulver ballt sich leicht zusammen. Mit Weingeist von 0.810 sp. Gew. oder mit verdünnten Säuren gibt es bitter schmeckende Lösungen; die erstere reagirt auf Lackmuspapier, nicht auf Phenolphtaleïn alcalisch.

Die Lösung in Säuren wird durch Zusatz leicht löslicher Salze, z. B. Kochsalz, Natriumnitrat, ausgefällt, indem amorphes Chinoïdinsalz niederfällt und die Salze der krystallisirbaren Basen, welche noch vorhanden sein können, als weniger gefärbte Schicht in Auflösung bleiben und daraus auch wohl noch zu gute gemacht werden können. Eine ähnliche Teilung tritt ein, wenn man die alcoholische Auflösung von 16 Teilen Chinoïdin mit 5 Teilen Schwefelsäure von 1.880 sp. Gew. versetzt, welche mit starkem Weingeiste verdünnt war; das Chinoïdinsulfat bildet einen schweren braunen, oder bei Anwendung des nach den obigen Angaben gereinigten Chinoïdins hellbräunlichen Syrup.

Prüfung. Das Chinoïdin muss in stark verdünnten Säuren, in Chloroform und in Weingeist (0.880 sp. Gew.) vollkommen löslich sein und darf an Wasser nichts, an Äther oder an CS^2 nur sehr wenig abgeben. Manche anorganische Beimengungen

würden schon hierbei zurückbleiben, andere sich zu erkennen geben, wenn eine Probe verbrannt wird, was allerdings nur äusserst langsam von statten geht. Man verkohlt zuerst die Probe, befeuchtet den Rückstand mit Wasser, trocknet und glüht aufs neue. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens tropft man zuletzt Salpetersäure auf die Kohle und erhält schliesslich einen Rückstand, der sich weiter untersuchen lässt. Nicht ganz selten ist letzterer schon kupferhaltig befunden worden; das Kupfer scheint in Form einer organischen Verbindung in das Chinoïdin zu gelangen, welche leicht von Äther aufgenommen wird.

Dasselbe darf nicht mehr als 0.6 pC Asche geben.

Das Chinoïdin kommt in sehr wechselnder Beschaffenheit aus den Fabriken; es eignet sich nicht zur Reinigung im pharmaceutischen Laboratorium und ist auch einer befriedigenden Prüfung so wenig zugänglich, dass es kein eigentlich empfehlenswertes Heilmittel darstellt.

Geschichte. SERTÜRNER (II., Seite 498) gab 1829 eine sehr umständliche Vorschrift zur Darstellung eines braunen, amorphen Alcaloïdes aus Calisaya-China, welches er *Chinioïdin* nannte und für weit heilkräftiger hielt, als das Chinin. Der Name ist seither für das oben geschilderte Präparat üblich geworden.

§ 345. Cinchonin.

Darstellung. Bei der Fabrication des Chininsulfates wird aus dem Gemenge der Alcaloïde mit Gyps und Kalk (II., S. 576) durch Weingeist auch das Cinchonin ausgezogen. Wenn es reichlich vorhanden ist, so kann ein Teil desselben schon beim Erkalten aus der Auflösung krystallisiren, indem es sich in Alcohol so wenig löst, dass bei 17° über 100 Teile Weingeist von 0.880 sp. Gew. erforderlich sind, um 1 Teil Cinchonin aufzunehmen, während das Chinin nur sein dreifaches Gewicht Weingeist beansprucht; auch die übrigen Chinaalcaloïde sind in Weingeist leichter löslich, als das Cinchonin. Da aber die hier in Betracht kommenden Chinarinden in der Regel, neben

anderen Basen, weniger als 2 pC Cinchonin enthalten, so bleibt es grösstenteils bei der Darstellung des neutralen Chininsulfates in der Mutterlauge, weil das Cinchoninsulfat bei 17° in ungefähr 70 Teilen Wasser gelöst bleibt, das entsprechende Chininsalz hingegen nahezu 800 Teile Wasser zur Auflösung bedarf.

Aus der vom schwefelsauren Chinin getrennten Mutterlauge fällt nach Zusatz von neutralem Natriumtartrate weinsaures Cinchonidin heraus, dessen Abscheidung sich gewöhnlich wohl lohnt und sehr vollständig erreicht wird, da das Cinchonidintartrat, $C^4H^6O^6(C^{19}H^{22}N^2O)^2 + 2OH^2$, bei 17° über 1200 Teile Wasser bedarf, während die Tartrate des Cinchonins und Chinidins sich schon in 30 bis 40 Teilen auflösen. Seltener kommt in den für die Chininfabrication bevorzugten Rinden soviel Chinidin (Conchinin) vor, dass es der Mühe wert ist, auch dieses noch, durch Jodkalium, abzuscheiden (Seite 566).

Das Cinchonin wird schliesslich durch Natron gefällt, der Niederschlag aus siedendem Weingeiste umkrystallisirt, die Krystalle mit wenig Weingeist gewaschen und in neutrales Sulfat verwandelt. Dieses Salz unterwirft man durch Umkrystallisiren aus Wasser weiterer Reinigung, fällt das Cinchonin aus der Auflösung mit Ammoniak und lässt es schliesslich aus Weingeist krystallisiren. Der geringe Wert des Cinchonins und seiner Salze erlaubt nicht, Rinden fabrikmässig eigens darauf zu verarbeiten; es ist immer nur Nebenproduct bei der Darstellung des Chinins.

Zusammensetzung:			
	19 C	228	77.55
	22 H	22	7.48
	2 N	28	9.53
	O	16	5.44
	$C^{19}H^{22}N^2O$	294	100.00

Das Cinchonin ist nicht imstande, mit Wassergehalt zu krystallisiren.

Eigenschaften. Es bildet Krystalle des rhombischen Systemes, welche sich bei 220° zu verflüchtigen beginnen und im Gasstrome in langen Nadeln sublimirt werden können; sie

lassen sich bei ungefähr 250° schmelzen, doch tritt bald Zersetzung ein. Dieses Alcaloïd bedarf zur Auflösung weit grösserer Mengen der verschiedenen Flüssigkeiten, als das Chinin und die anderen Chinabasen. So sind für 1 Teil Cinchonin bei 17° erforderlich: 3700 Teile Wasser, 370 Teile Äther, 280 Teile reines Chloroform, 120 Teile Weingeist von 0.880 sp. Gew. und nicht viel mehr Aceton.

Auch in Alcalien und in siedendem Wasser ist das Cinchonin nicht erheblich leichter löslich als in kaltem Wasser. Seine wässerige Lösung reagirt auf Lackmuspapier alcalisch, schmeckt bitter und zeigt keine Fluorescenz, wenn sie angesäuert wird. Die Auflösungen des Cinchonins und seiner Salze drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Durch Brom oder Chlor und Ammoniak können in Lösungen des Cinchonins keine Färbungen hervorgerufen werden, überhaupt bietet es keine recht bezeichnende Reaction dar. Cinchoninsalze werden durch Ferrocyankalium gefällt; beim Erwärmen löst sich die Verbindung in der Flüssigkeit selbst leicht auf und krystallisirt beim Erkalten, während die in gleicher Weise dargestellte, entsprechende Chininverbindung amorph ausfällt.

Das Cinchonin ist in trockenem und befeuchtetem Zustande, sowie in wässeriger Lösung dem Lichte gegenüber weit beständiger, als das Chinin, und bräunt sich nur äusserst langsam. Die wässerige Auflösung des Cinchonins wird, im Gegensatze zu derjenigen des Chinins, nicht gefällt durch Quecksilberbromid und Sublimat.

Prüfung. Man glüht Cinchonin im Glasrohre mit Zucker oder fein geschnittener Baumwolle und erhält den roten Teer, welcher für die Gegenwart einer Chinabase spricht. Befeuchtet man das Cinchonin mit concentrirter Salpetersäure, so darf sich diese nicht färben und die mit Wasser verdünnte Auflösung darf nicht fluoresciren. Schon hierdurch ist die Anwesenheit von Chinin und Chinidin ausgeschlossen; das dem Cinchonin gleich zusammengesetzte Cinchonidin, welches nicht fluorescirt, ist durch grössere Löslichkeit in Äther ver-

schieden (siehe bei Cinchoninsulfat). Seine Darstellung ist übrigens so umständlich, dass es kaum jemals dem Cinchonin beigemischt wird.

Auf ganz fremdartige Substanzen prüft man das Cinchonin ähnlich, wie bei Chinin (§ 343) angegeben.

Derivate und Zersetzungsproducte. Durch Behandlung mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Cinchonin ausser Ameisensäure zunächst hauptsächlich das krystallisirbare, in verdünnten Säuren und Alcalien lösliche, nicht basische *Cinchotenin*, $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3\,OH^2$. Bei länger andauernder Einwirkung des Permanganates oder auch der Chromsäure oder der Salpetersäure liefert das Cinchonin verschiedene andere Producte. So z. B. *Cinchoninsäure*, $C^9H^6N(COOH)$ und *Cinchomeronsäure*, $C^5H^3N(COOH)^2$, welche letztere auch aus Chinin und Cinchonidin dargestellt werden kann; mit Kalk geglüht, zerfällt sie in Kohlendioxyd und Pyridin, $C^7H^5NO^4 = 2\,CO^2 + C^5H^5N$. Mit der Cinchomeronsäure ist die *Chinolinsäure* isomer, welche vermittelst Permanganat aus Cinchonin, sowie auch aus dem Chinolin C^9H^7N des Steinkohlenteeres (Seite 615) gewonnen wird. In der Hitze zerfällt die Chinolinsäure in Kohlendioxyd und Nicotinsäure:

$$C^7H^5NO^4 = CO^2 + C^5H^4N(COOH).$$

Die letztere (Seite 603) gibt, mit Kalk geglüht, CO^2 und *Pyridin*, C^5H^5N (§ 353, S. 611).

Unter den Producten der Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure findet man ferner einen in Wasser äusserst leicht löslichen, basischen Körper, $C^{16}H^{18}N^2O^5$, dessen Chlorwasserstoffverbindung ebensogut krystallisirt, wie das Nitrat und Sulfat. Diese Base und ihre Salze reduciren in wässeriger Lösung alcalisches Kupfertartrat so kräftig, wie der Traubenzucker.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchoninsalze bildet sich das krystallisirbare, entschieden basische *Hydrocinchonin*, $C^{19}H^{24}N^2O$.

Versetzt man 1 Mol. salzsaures Cinchonin in Weingeist von 0.890 unter Abkühlung mit 1 Atom Brom in Alcohol, so

wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak *Monobromcinchonin*, $C^{19}H^{21}BrN^2O$, abgeschieden, welches nach kurzer Zeit krystallinisch anschiesst. Durch Kochen mit weingeistigem Kali wird daraus Bromkalium und *Oxycinchonin*, wahrscheinlich $C^{19}H^{22}N^2O^2$, erhalten. Letzteres ist aus der vom Bromkalium abgegossenen Flüssigkeit durch Wasser zu fällen und wiederholt mit weingeistigem Kali zu kochen, bis alles Brom weggeführt ist. Endlich leitet man Kohlensäure in die Auflösung, verdampft zur Trockne, wäscht mit heissem Wasser aus und krystallisirt das Oxycinchonin aus Alcohol um.

Chlorsubstitutionsproducte des Cinchonins sind nicht genauer gekannt; durch Behandlung des Cinchoninhydrochlorides mit PCl^5 und $POCl^3$ lässt sich *Cinchoninchlorid*, $C^{19}H^{21}N^2Cl$, darstellen, welches aus verdünntem Alcohole in bei 72° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Mit alcoholischem Kali geben dieselben *Cinchēn*, $C^{19}H^{20}N^2$, welches aus Ligroïn krystallisirt und bei 125° schmelzt.

Geschichte. Die Bezeichnung Cinchonino wurde 1812 durch GOMES in Lissabon einem krystallinischen Präparate beigelegt, das er vermittelst Kali aus alcoholischem Extracte der Chinarinde abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt hatte. Dass dieses „Cinchonin" basische Eigenschaften besitze, bemerkte 1820 HOUTON-LABILLARDIÈRE; PELLETIER und CAVENTOU, dessen Beobachtung verfolgend, zeigten alsbald, dass die Chinarinden zwei Basen enthalten, welche sie nun als Quinine und Cinchonine bezeichneten. Die Formeln beider wurden 1838 von LIEBIG und von REGNAULT sichergestellt. Ein mit dem Cinchonin isomeres Alcaloïd wurde 1847 durch WINCKLER aus der Rinde von *Cinchona tucujensis* KARSTEN (Maracaibo-China) unter dem Namen *Chinidin* zuerst dargestellt, 1853 von PASTEUR scharf unterschieden und als *Cinchonidin* bezeichnet.

§ 346. Cinchoninsulfat. — Cinchoninum sulfuricum.

Darstellung. Man zerreibt Cinchonin mit 20 Teilen heissem Wasser und tropft bis zur Neutralisation verdünnte

Schwefelsäure dazu; beim Erkalten krystallisirt der grösste Teil des Sulfates heraus.

Zusammensetzung:	$2\,C^{19}H^{22}N^2O$	588	81.44
	SO^4H^2	98	13.57
	$2\,OH^2$	36	4.99
	$SO^4H^2(C^{19}H^{22}N^2O^2)^2+2\,OH^2$	722	100.00

Eigenschaften. Ansehnliche, harte, glänzende Säulen des monoklinen Systemes, ohne Reaction auf befeuchtetes Lackmuspapier. Sie lösen sich in 80 Teilen Wasser von 17°, in 14 Teilen siedendem Wasser und bilden leicht übersättigte Lösungen. Das Cinchoninsulfat ist bei 17° in 10 Teilen Weingeist von 0.880 und in weit weniger siedendem Weingeiste löslich. Bei 100° verliert es das Krystallwasser und löst sich dann bei 15° in 60 Teilen, bei 62° in 22 Teilen Chloroform, nicht in Äther.

Löst man das neutrale Cinchoninsulfat in verdünnter Schwefelsäure und concentrirt die Lösung, so entsteht das nicht so ganz leicht in rhombischen Octaëdern krystallisirende saure Sulfat oder Monocinchoninsulfat, $SO^4H^2(C^{19}H^{22}N^2O)+4\,OH^2$. Es löst sich schon in der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 14°, erst in 100 Teilen absolutem Alcohol. Erhitzt man das entwässerte Salz während einiger Minuten auf 130°, so verwandelt es sich in das saure Sulfat des *Cinchonicins*. Aus der wässerigen Lösung des letzteren wird durch Ammoniak die freie Base abgeschieden und in Äther gelöst. Das Cinchonicin ist amorph, liefert aber ein gut krystallisirendes Oxalat.

Prüfung des neutralen Sulfates. Das entwässerte Salz bedarf zur Lösung bei 15° nicht mehr als 60 Teile reines Chloroform, während das entsprechende Salz des Cinchonidins sich erst in 1000 Teilen löst. Das freie Cinchonidin ist dagegen schon in 76 Teilen Äther löslich, unterscheidet sich also in dieser Richtung hinlänglich von dem Cinchonin. Da Cinchonidin links und Cinchonin rechts dreht, so muss eine Beimischung des ersteren im Cinchonin und seinen Salzen sich bei der Bestimmung des Drehungsvermögens kundgeben. Ein Gehalt an Chinin und Chinidin (Conchinin) verrät sich durch die

Fluorescenz, wobei zu erinnern ist, dass noch sehr geringe Mengen der beiden letzteren Alcaloïde die Fluorescenz zu veranlassen imstande sind.

Das Cinchonin und sein Sulfat pflegen im Handel nahezu rein vorzukommen; selten werden sich fremde Stoffe darin finden. Es bietet in seinem Verhalten geringere Eigentümlichkeiten dar, als die übrigen Chinabasen, so dass es weniger einfach ist, das erstere überhaupt nachzuweisen, als die letzteren von Cinchonin zu unterscheiden.

§ 347. Eserin (Physostigmin).

Vorkommen. Bis ungefähr zu 1 Promille in den Cotyledonen der Samen von *Physostigma venenosum* BALFOUR, den sogenannten Calabarbohnen aus Westafrica.

Darstellung. Man bereitet aus den Cotyledonen ein alcoholisches Extract, zieht es mit Wasser aus, neutralisirt das Filtrat mit Magnesia und führt das Alcaloïd in Äther über. Aus diesem nimmt man es vermittelst angesäuerten Wassers auf, übersättigt diese Lösung mit Natriumbicarbonat und schüttelt mit Äther, welcher nach der Verdunstung das Eserin als amorphe Masse hinterlässt.

Nach einem anderen Verfahren kann man auch die fein gepulverten Cotyledonen mit schwach angesäuertem Weingeiste ausziehen, den Alcohol abdestilliren, den Rückstand mit Wasser aufnehmen und mit Äther wiederholt schütteln, bis sich dieser nicht mehr färbt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat übersättigt und mit Äther behandelt, welcher das Alcaloïd wegführt und nach dem Verdunsten krystallinisch zurücklässt.

Zusammensetzung: $C^{15}H^{21}N^3O^2 = 275$.

Eigenschaften. Das Eserin oder Physostigmin ist leicht löslich in Äther, Alcohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig in Wasser; mit letzterem gibt es eine auf Lackmus alcalisch reagirende, geschmacklose Lösung. An der Luft, besonders bei Siedehitze, noch rascher bei Gegenwart von Chlor, Chlor-

kalk oder anderen Oxydationsmitteln, färben sich die Lösungen unter Zersetzung rot.

Geschichte. Die myotische Wirkung (Zusammenziehung der Pupille) der seit 1840 in England bekannten Calabarbohnen wurden von 1862 an durch FRASER untersucht. JOBST und HESSE stellten 1863 amorphes „Physostigmin", VÉE und LEVEN 1865 krystallisirtes „Eserin" dar. HARNACK und WITKOWSKI entdeckten 1876 in den Calabarbohnen das in Äther unlösliche Alcaloïd *Calabarin*.

§ 348. Eserinsalicylat. — Salicylsaures Eserin. Physostigminsalicylat. Salicylsaures Physostigmin.

Darstellung. 2 Teile Eserin werden nebst 1 Teil Salicylsäure in 30 Teilen warmen Weingeistes von 0.88 sp. Gew. gelöst und in gelindester Wärme zur Krystallisation gebracht.

Zusammensetzung:

Eserin	275	66.6
Salicylsäure	138	33.4
$C^7H^6O^3.C^{15}H^{21}N^3O^2$	413	100.0

Eigenschaften. Das Eserinsalicylat bildet ansehnliche, sehr gut ausgebildete, bald scharf zugespitzte, bald abgestumpfte, farblose Prismen, welche mit Wasser oder Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht verändern. Zur Auflösung bedürfen sie bei 15° ungefähr 150 Teile Wasser oder 12 Teile Weingeist (0.880 sp. Gew.). Die wässerige Lösung nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid violette Farbe an, und wird durch Kaliumquecksilberjodid (II., Seite 480), sowie durch wässerige Jodlösung sehr stark getrübt.

Die Auflösungen des Eserinsalicylates sind von geringem Geschmacke und werden an der Luft sehr bald rot; Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser hebt die Färbung wieder auf. Noch rascher röten sich die Lösungen des Eserins bei Gegenwart von Alcalien, z. B. Kalkwasser oder Ammoniak. Wenn man die letztere Auflösung zur Trockne eindampft, so erhält man einen schön blauen Rückstand, selbst wenn man nur ein kaum sichtbares Körnchen des Eserinsalzes in Arbeit

genommen hatte. Jenes blaue Product löst sich in Ammoniak wieder auf und geht aus demselben in Chloroform über; setzt man hierauf Essigsäure zu, so erhält man nach dem Schütteln eine obere, lilafarbene, im zurückgeworfenen Lichte prachtvoll rot fluorescirende Schicht. Bei reichlicher Zugabe von Essigsäure gibt das Chloroform an diese alle Farbe ab; die letztere ist tagelang haltbar.

Der oben erwähnte, blaue Verdampfungsrückstand löst sich in Schwefelsäure (1.88 sp. Gew.) mit grüner Farbe, welche bei allmählicher Verdünnung mit Weingeist in rot übergeht. Lässt man den Alcohol abdunsten, so kehrt die grüne Farbe wieder.

Das allerkleinste Splitterchen Eserinsalicylat wird durch Befeuchtung mit Salpetersäure (1.4 sp. Gew.) braun und gibt mit mehr Säure eine gelbe Lösung, welche beim Eindampfen einen roten Rückstand hinterlässt.

In warmer Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) löst sich das Eserinsalicylat mit sehr schwacher gelblicher Färbung; erst bei Siedehitze tritt dunkel grünlichbraune Färbung ein.

§ 349. Pilocarpin.

Vorkommen. In den Blättern und in der Rinde des brasilianischen Strauches *Pilocarpus pennatifolius* LEMAIRE. Die Ausbeute pflegt nicht 1 pC zu erreichen; noch geringer ist die Menge des Pilocarpidins und des Jaborins, welche neben Pilocarpin im Pilocarpus vorhanden sind.

Darstellung. Da das Pilocarpin in Wasser löslich ist, so kann man den wässerigen Auszug der möglichst fein gepulverten Blätter mit Magnesia zur Trockne abdampfen und den Rückstand mit Chloroform auskochen, nach dessen Verdunstung das Alcaloïd zurückbleibt. Um dieses zu reinigen, wird es in einer verdünnten Säure gelöst und mit Tierkohle digerirt, worauf man das Filtrat nochmals mit Magnesia und Chloroform behandelt. Diesem lässt sich das Pilocarpin vermittelst sehr verdünnter Salpetersäure entziehen, welche bei angemessener Concentration Krystalle des Pilocarpinnitrates liefert, die sich bei 15° in 8 Teilen Wasser lösen. Aus dieser Auf-

lösung wird schliesslich das reine Alcaloïd vermittelst Magnesia und Chloroform gewonnen.

Zusammensetzung. Vermutlich $C^{11}H^{16}N^2O^2 = 208$.

Eigenschaften. Das Pilocarpin bildet eine amorphe, nicht alcalisch reagirende, in Wasser, Alcohol, Äther lösliche Masse, welche sich bei 180° zu zersetzen beginnt. Dieselbe eignet sich auch deshalb nicht zur medicinischen Anwendung, weil sie leicht feucht wird.

Rasch auf 140° erhitzt, verwandelt sich das Pilocarpin ohne Änderung der Zusammensetzung in das amorphe *Jaborin*. Durch Salzsäure oder durch Baryumhydroxyd lässt sich das Pilocarpin in Pilocarpidin, $C^{10}H^{14}N^2O^2$, überführen. Mit trockenem Baryumhydroxyde auf 150° erhitzt, gibt das Pilocarpin ausserdem Methylalcohol.

Concentrirt man ein Pilocarpinsalz in wässeriger Lösung mit soviel Baryumhydroxyd, dass nach Neutralisirung der Säure noch 1 Mol. $Ba(OH)^2$ auf 1 Mol. Pilocarpin kommt, und zieht die Mischung mit Alcohol aus, so erhält man beim Abdunsten des letzteren eine Verbindung, worin 2 H durch Ba ersetzt sind und 1 Mol. O eingetreten ist. Das Pilocarpin erweist sich hiernach als Anhydrid einer, wie es scheint, nicht darstellbaren Säure $C^{11}H^{18}N^2O^3$.

Noch andere Reactionen lassen in dem Pilocarpin ein Derivat des Pyridins (§ 353) erkennen.

Geschichte. Aus den 1873 in die europäische Praxis übergegangenen Jaborandi-Blättern stellten GERRARD in London 1875, sowie auch um die gleiche Zeit HARDY in Paris das Pilocarpin dar.

§ 350. Pilocarpinhydrochlorid. — Pilocarpinum hydrochloricum.

Darstellung. Durch Auflösung des Pilocarpins in verdünnter Salzsäure und Eindampfen in gelinder Wärme.

Zusammensetzung.

Pilocarpin (wahrscheinlich)	208.0	85.07
HCl	36.5	14.93
	244.5	100.00

Eigenschaften. Das Pilocarpinhydrochlorid bildet weisse Krystallblättchen, welche Lackmuspapier röten und sich sehr leicht in Wasser und Weingeist auflösen; die wässerige Lösung (1 in 50) schmeckt schwach bitter. In derselben werden reichliche Niederschläge hervorgerufen durch Quecksilberchlorid, Jodwasser, Bromwasser, Jod in Jodkalium, Kaliumquecksilberjodid (nach 1 Tage sinkt der Niederschlag in Form schwerer Tropfen zu Boden). Durch Gerbsäure, Picrinsäure, Kaliumsulfocyanat, Kaliumdichromat werden in der Lösung des Pilocarpinhydrochlorides keine Veränderungen hervorgerufen. Setzt man der Auflösung des Pilocarpinhydrochlorides Jod und Jodkalium (§ 305, S. 481) zu, so entsteht ein sehr reichlicher, zunächst amorpher Niederschlag. Wenn dieser in der Flüssigkeit einen Tag lang ruht, so erkennt man mittelst des Microscops, nachdem man die Mutterlauge abgegossen hat, dass der Niederschlag zum Teil krystallisirt ist; man unterscheidet braunrote rhomboëdrische Einzelkrystalle neben weniger gefärbten federförmigen Gruppen.

Das Hydrochlorid löst sich in warmer Schwefelsäure (1.84 sp. Gew.) ohne Färbung auf, bei Siedehitze wird die Flüssigkeit braunrot.

§ 351. Coniin.

Darstellung. Das Coniin ist ausschliesslich im Schierling, *Conium maculatum* L., enthalten und zwar, vermutlich an Äpfelsäure gebunden, am reichlichsten, bis zu ungefähr $^1/_2$ pC, in den beinahe ausgereiften Früchtchen. Kraut und Blüten sind so arm an Coniin, dass sie sich zu dessen Darstellung nicht eignen.

Man bereitet aus den gemahlenen Früchten mit essigsäurehaltigem Wasser im Vacuum ein Extract, welches mit Magnesia vermischt und mit Äther behandelt wird, den man nachher im Wasserbade abdestillirt. Zu dem Rückstande in der Retorte gibt man festes Kaliumcarbonat, um das Wasser zurückzuhalten, und destillirt vorsichtig, wobei man drei Anteile erhält. Der mittlere, welcher bei 169° übergeht, bildet

$^3/_5$ des Gesamtdestillates und besteht hauptsächlich aus Coniin. Der Rückstand enthält Conydrin.

Zusammensetzung:			
	8 C	96	75.59
	17 H	17	13.38
	N	14	11.03
	$C^8H^{16}NH$	127	100.00

Eigenschaften. Das Coniin ist eine farblose Flüssigkeit von 0.886 sp. Gew., welche in einer nicht sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 170° unzersetzt siedet. In luftverdünntem Raume erfolgt die Verdampfung schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, aber in Berührung mit Luft oder Wasserdampf verändert sich das Coniin rasch; einige Tropfen in einem Uhrglase verdampfen auf dem Wasserbade ohne Rückstand.

Das Alcaloïd besitzt einen eigentümlichen Geruch, schmeckt sehr anhaltend scharf, an Tabak erinnernd, und ist sehr giftig, wenn auch in geringerem Grade, als z. B. das Nicotin. Coniin dreht die Polarisationsebene rechts; in 25 mm langer Säule des WILD'schen Polaristrobometers zeigte eine Probe z. B. 13.7° Ablenkung, eine andere aus derselben Quelle (MERCK) unter genau gleichen Umständen jedoch nur 2°; Wasser, Alcohol, Chloroform verringern das Drehungsvermögen des Coniins. Vollkommen von Ammoniak und Wasser freies Coniin reagirt nicht alcalisch auf trockenes Lackmuspapier, wohl aber das gewöhnliche Alcaloïd. Erwärmt man es, so entzünden sich die Dämpfe sehr leicht an der Flamme und brennen ruhig fort; auf Chromsäure getropftes Coniin entzündet sich heftig.

5 Teile Coniin nehmen bei +2° einen Teil Wasser auf; die klare Flüssigkeit trübt sich bei Temperaturerhöhung und wird schon in der Hand wolkig. Ebenso verhält sich Wasser, welches man in der Kälte mit Coniin sättigt; bei 17° löst sich letzteres in 100 Teilen Wasser klar. Coniin ist mischbar mit Aceton, Äther, Alcohol. Benzol und leichtflüchtiges Petroleum werden von kaltem Coniin in geringer Menge klar aufgenommen, aber beim Erwärmen trüben sich die Mischungen, besonders wenn das Alcaloïd nicht absolut wasserfrei war,

ebenso bei vermehrtem Zusatze der zuerst genannten Flüssigkeit; auch in Chloroform ist Coniin wenig löslich. Schwefelkohlenstoff wird durch dasselbe angegriffen; besonders beim Erwärmen färbt er sich unter Abscheidung von Schwefel gelb.

Wenn man aus einem Gemisch von gleichviel concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure trockenes Chlorwasserstoffgas entwickelt und es an einer Porzellanschale auffängt, in welcher eine ätherische Coniinlösung an den Wandungen herumgeführt worden war, so färben sich die geringen Mengen des zurückgebliebenen Alcaloïdes grünblau. Die Reaction gelingt nicht immer beim ersten Versuche.

Das Coniin verhält sich zu den Salzlösungen der Schwermetalle und des Aluminiums dem Ammoniak ähnlich; der in Silbersalzen entstehende Niederschlag löst sich in überschüssigem, mit Weingeist versetztem Coniin wieder auf, nicht aber der Niederschlag, welcher in Kupferoxydsalzen entsteht. Schüttelt man überschüssiges Coniin mit der Auflösung eines Kupfersalzes, so enthält das Filtrat kein Kupfer.

Erwärmt man Coniin gelinde mit gepulvertem entwässertem Chlorcalcium, so krystallisiren beim Erkalten lange, in chloroformhaltigem Alcohole lösliche, luftbeständige Nadeln einer Verbindung des ersteren mit Chlorcalcium heraus; man kann daher das Alcaloïd nicht wohl vermittelst Chlorcalcium entwässern.

Befeuchtet man die Wandungen eines Glasgefässes gleichmässig mit Coniin, das man mit Äther verdünnt hat, bläst den Äther weg, lässt ein wenig Bromdampf in das Gefäss fallen und setzt es auf das Wasserbad, so überspinnt sich das Glas mit zierlichen Krystallisationen von bromwasserstoffsaurem Bromconiin, welche farblos sind, wenn nicht zu viel Brom angewendet wurde, und aus Weingeist umkrystallisirt werden können. Coniin neben einem Tropfen concentrirter Salzsäure unter eine Glocke hingestellt, erstarrt bald zu farblosen Krystallen des Salzes $NC^8H^{17}.HCl$, welche über Ätzkalk getrocknet werden können, an der Luft aber zerfliessen und beim Abdampfen unter Färbung der Flüssigkeit zersetzt werden.

Das Coniin löst sehr rasch Schwefel zu einer rotgelben Flüssigkeit auf; mit Eiweisslösung geschüttelt, erhebt es sich als trübe Schicht, welche sich nur äusserst langsam klärt, doch ohne eine Coagulation des Eiweisses zu zeigen.

Die bei 17° gesättigte wässerige Coniinlösung wird selbst, nachdem sie ein Jahr lang gestanden, noch stark getrübt durch wässeriges Chlor, Brom und Jod, durch Tannin, Jodkalium-Jodquecksilber, Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Picrinsäure.

In der alcoholischen, nicht in der wässerigen Lösung des salzsauren Coniins erzeugt Platinchlorid einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag $(C^8H^{17}N.HCl)^2PtCl^4$, welcher aus Weingeist in Krystallen erhalten wird (II., Seite 481).

Das so wenig haltbare Coniin ist in der Receptur nicht bequem zu handhaben; durch Neutralisation desselben mit Bromwasserstoffsäure (§ 88, I., S. 329) erhält man rhombische Krystalle von Coniinhydrobromid, $HBrC^8H^{16}NH$, worin 61.05 pC Coniin enthalten sind.

Derivate und Zersetzungsproducte. Im Schierling ist das Coniin, abgesehen von Ammoniaksalzen, begleitet von ***Methylconiin***, $C^8H^{16}(CH^3)N$, *Conydrin*, $C^8H^{15}(OH)NH$, und geringen Mengen noch anderer Basen.

Aus 100 kg frischen Blüten des Conium lassen sich etwa 6 g, aus frischen Früchten doppelt soviel *Conydrin* erhalten, bisweilen aber auch viel weniger. Dasselbe sublimirt im Retortenhalse in Krystallblättern, wenn das rohe Coniin möglichst langsam im Wasserstoffstrome destillirt wird. Die Krystalle sind von Coniin durchdrungen, welches bei guter Abkühlung noch viel Conydrin abgibt; dieses wird durch Pressen und Umkrystallisiren aus Äther gereinigt. Die Krystalle des Conydrins schmelzen bei 121° und verdampfen schon unter 100°, obwohl ihr Siedepunct bei 224° liegt; sie riechen dem Coniin ähnlich und besitzen basische Eigenschaften. Die Chlorwasserstoffverbindung des Conydrins krystallisirt nicht. Das Conydrin, in luftfreier, zugeschmolzener Röhre mit 3 Teilen Phosphorsäureanhydrid auf 200° erhitzt, liefert unter anderen

Producten zwei isomere Basen, $C^8H^{14}N$, *α-Conicein* und *β-Conicein*. Ein drittes Conicein kann aus Bromsubstitutionsproducten des Coniins gewonnen werden.

Das Conydrin oder Oxyconiin wirkt etwas weniger giftig, als Coniin.

Wird entwässertes Coniin mit trockenem Salpetrigsäuredampfe unter guter Kühlung gesättigt und die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, so erhält man eine nach dem Waschen mit sehr verdünnter Sodalösung neutrale, aromatische, giftige Flüssigkeit, das *Nitrosoconiin (Azoconydrin)*, $C^8H^{16}N(NO)$.

Durch Wasserstoff wird dasselbe wieder in Coniin verwandelt: $C^8H^{16}N^2O + 6H = OH^2 + NH^3 + C^8H^{17}N$.

Mit Phosphorsäureanhydrid auf 80° erwärmtes Nitrosoconiin erleidet eine stürmische Zersetzung, indem *Conylen* abdestillirt und Stickstoff entweicht:

$$C^8H^{16}N^2O + P^2O^5 = 2(PO^3H) + 2N + C^8H^{14}$$

Metaphosphorsäure. Conylen.

Das Conylen ist eine nicht giftige, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0.761 sp. Gew. bei 15°, welche bei 126° siedet, in Wasser unlöslich ist, sich aber mit Äther und Alcohol mischt. Mit Brom verbindet sich das Conylen sehr begierig zu der widerlich senfartig riechenden Flüssigkeit $C^8H^{14}Br^2$.

Das Coniin ist eine Imidbase; es geht mit Alkyljodiden Verbindungen ein, liefert z. B. mit Methyljodid jodwasserstoffsaures Methylconiin: $C^8H^{16}NH + CH^3J = C^8H^{16}(CH^3)N.HJ$.

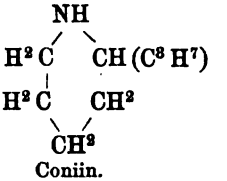
Das Methylconiin vereinigt sich nochmals mit Methyljodid zu Methylconiiniumjodid:

$$C^8H^{16}(CH^3)N + CH^3J = C^8H^{16}(CH^3)^2NJ.$$

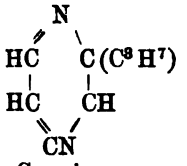
Aus derartigen Verbindungen kann durch Silberoxyd Dimethylconiiniumhydroxyd, $C^8H^{16}(CH^3)^2N.OH$, abgeschieden werden.

Wird salzsaures Coniin mit Zinkstaub destillirt, so entsteht in reichlicher Menge *Conyrin*, $C^8H^{11}N$, eine bei 168° siedende, flüssige Base von auffallender blauer Fluorescenz, welche durch Kaliumpermanganat zu der mit Nicotinsäure (§ 345, S. 590) isomeren Picolinsäure oxydirt wird. Dadurch ist ein Zusammen-

hang des Conyrins mit dem Pyridin, C^5H^5N (§ 353), erwiesen und jenes demnach als Propylpyridin, $C^5H^4(C^3H^7)N$, zu betrachten. Durch Jodwasserstoffsäure lässt sich das Conyrin bei 300° wieder in Coniin überführen. Die Beziehungen beider Basen lassen sich folgendermassen versinnlichen:



Coniin.



Conyrin.

Das Coniin stellt sich als $C^5H^9(C^3H^7)NH$, *Propylpiperidin*, heraus.

Prüfung des Coniins. Dieselbe kann besonders auf *Wassergehalt* und Beimischung von *Ammoniak* und Nicotin gerichtet sein. Coniin, das beim Erwärmen im Wasserbade klar bleibt, kann nur unbedeutende Mengen von Wasser enthalten. Verdünnt man Kupfervitriollösung bis beinahe zur Farblosigkeit und schüttelt einen Tropfen derselben mit einigen Tropfen Coniin, so wird grünliches Kupferhydrat gefällt. Ist aber Ammoniak zugegen, so entsteht eine blaue Färbung; doch ist diese Probe auf Ammoniak nicht scharf. — Mischt man 2 Teile Coniin mit 1 Teil Wasser und neutralisirt mit Oxalsäure, so krystallisirt oxalsaures Ammonium nach einigen Stunden heraus, wenn das Coniin ammoniakhaltig war, und das Filtrat lässt noch mehr jenes Salzes fallen, wenn man es mit doppelt soviel officinellem Ätherweingeiste verdünnt; reines Coniinoxalat löst sich in letzterem. — Wirkt Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak (II., Seite 6), so bildet sich Ammoniumsulfocyanat (Rhodanammonium); führt man denselben Versuch mit ammoniakfreiem Coniin aus, so erhält man kein Sulfocyanat. Methylconiin und Conydrin verhalten sich zu Reagentien, wie das Coniin.

Da es weder für Coniin, noch für Nicotin ein scharfes Reagens gibt und beide bei längerer Aufbewahrung sich stark verändern, wenn nicht Luftzutritt sorgfältig abgehalten wird,

so könnte nur aus der Gesamtheit der folgenden Merkmale ein Schluss auf die Gegenwart von *Nicotin* gezogen werden.

Das *Nicotin*, $C^{10}H^{14}N^2$, unterscheidet sich hauptsächlich in folgenden Puncten vom Coniin. Das sp. Gew. des ersteren beträgt 1.0147 bei 15°, es siedet im Wasserstoffgase bei 247°, riecht und schmeckt eigenartig, doch an Coniin erinnernd. Durch das Nicotin wird die Polarisationsebene nach links abgelenkt. Seine Dämpfe entzünden sich nicht bei der Annäherung einer Flamme. Mit Wasser ist das Nicotin in jedem Verhältnisse klar mischbar und wird daraus durch festes Natron oder Kali abgeschieden. Die wässerige Lösung wird durch Bromdampf und Chlorwasser nicht getrübt; Platinchlorid fällt aus Nicotinhydrochlorid schon in wässeriger Lösung die krystallinische Verbindung $C^{10}H^{14}N^2(HCl)^2 + PtCl^4$. Nicotinlösungen geben mit Jodkalium-Jodquecksilber den nach kurzem krystallisirenden Niederschlag $C^{10}H^{14}N^2(HJ)^2 + HgJ^2$. Nicotin, mit 100 Teilen Äther verdünnt und mit ätherischer Jodlösung versetzt, gibt sehr bald ansehnliche Krystalle in reichlicher Menge. Aus weingeistiger Lösung von Zinkchlorid wird durch Nicotin in Weingeist ein Niederschlag erhalten, welcher nach der Auflösung in siedendem Weingeiste (0.864), dem man Salzsäure zusetzt, beim Erkalten Krystalle:

$$C^{10}H^{14}N^2(HCl)^2 + ZnCl^2 + 4\,OH^2$$

liefert, die in Äther und absolutem Alcohole fast unlöslich sind.

Wird Nicotin sehr vorsichtig unter guter Abkühlung mit rauchender Salpetersäure, mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure oxydirt, so erhält man die schon oben (Seite 590, 602 und 612) genannte *Nicotinsäure* oder Pyridincarbonsäure: $C^5H^4N.COOH$. Ihr Kaliumsalz bildet sich, wenn 1 Teil Nicotin, in 50 Teilen Wasser gelöst, allmählich mit 6 Teilen Kaliumpermanganat in 200 Wasser gemischt wird. Der auf dem Wasserbade eingetrocknete Verdampfungsrückstand der Flüssigkeit gibt an heissen Weingeist das nicotinsaure Kalium ab. Nicotinsäure ist leicht löslich in Alcohol und in siedendem, nicht in kaltem Wasser, auch in Äther; ihre Krystallnadeln schmelzen bei 225°.

Das Coniin liefert bei der Oxydation Buttersäure. Von einigem Werte sind ferner vergleichende Versuche mit titrirter Salzsäure; vor einer derartigen alcalimetrischen Prüfung müsste das Alcaloïd durch längeres Erwärmen im Wasserstoffstrome bei ungefähr 150° von Wasser, Alcohol, Ammoniak befreit werden.

Geschichte. AUGUST LUDWIG GISEKE, Apotheker in Eisleben, destillirte 1827 alcoholisches Extract der Coniumfrüchte mit Magnesia, leitete die Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure, dampfte ein, nahm das Coniinsulfat mit Weingeist auf und fand es sehr giftig. Den Saft des Coniumkrautes destillirte er mit Kalk; er nahm wahr, dass seine Präparate durch Jod gefällt werden und schloss aus seinen Versuchen auf die Gegenwart eines organischen Alcalis. GEIGER schied 1831 zuerst das Coniin ab, GERHARDT stellte 1849 dessen Zusammensetzung fest; WERTHEIM untersuchte es 1856 bis 1863 und entdeckte das Conydrin, Azoconydrin, Nitrosoconiin und Conylēn. A. W. HOFMANN bewies 1881, dass dem Coniin die Formel $C^8H^{17}N$ (nicht $C^8H^{15}N$) zukomme, und stellte 1884 das Conyrin, 1885 die Coniceïne dar.

Die Synthese des Coniins, mit Hülfe von *Piperidin*, $C^5H^{11}N$, dem Spaltungsproducte des Piperins, ist 1886 durch LADENBURG ausgeführt worden (Seite 602).

§ 352. Caffeïn.

Vorkommen. Die Guaraná, eine hauptsächlich aus den zerquetschten Samen der *Paullinia sorbilis* MARTIUS in Südamerica geformte Masse, enthält 1 bis 5 pC Caffeïn. Im Thee, den Blättern der *Camellia Thea* LINK (Thea chinensis L.), schwankt der Gehalt an Caffeïn von 1 bis gegen 5 pC, je nach der Sorte. Im Caffee kommt es bis zu 2.2 pC vor und die Blätter des Caffeebäumchens, *Coffea arabica* L., liefern bis $1^1/_4$ pC. Nicht minder reich an Caffeïn ist *Coffea liberica* HIERN und auch den übrigen 20 Arten Coffea wird es vermutlich nicht fehlen. Bis 2 pC Caffeïn enthält der Paraguay-Thee oder Mate, die Blätter und Zweigspitzen der *Ilex Bonplandiana*

MÜNTER (*Ilex paraguariensis* ST. HILAIRE) und anderer verwandter Arten Südamericas. In dem europäischen I. Aquifolium fehlt das Caffeïn.

Ausserdem ist das Caffeïn auch angetroffen worden in den sogenannten Gurunüssen oder Kolanüssen Centralafricas, den Samen von *Cola acuminata* R. BROWN, sowie in den Blättern der brasilianischen Nyctaginee *Neea theïfera* ÖRSTED (Synonym: *Pisonia Capparosa* NETTO) und in den Samen der japanischen *Sterculia platanifolia* L. fil. Eine sehr geringe Menge Caffeïn kommt auch im Cacao vor.

Die eigentliche Heimat des Caffeestrauches ist das ostafricanische Bergland Caffa (Kaffa oder Kafa) in 7° nördl. Breite und 36° östl. Länge von Greenwich. Da die Pflanze 1753 von LINNÉ Coffea arabica benannt worden ist, so mag es dahingestellt bleiben, ob Coffeïn, Caffeïn oder Kafeïn gesprochen werden soll. Die Pariser Pharmaceuten, welche (Seite 611) das Caffeïn benannten, schrieben Caféine.

Darstellung. In den genannten Samen und Blättern ist das Caffeïn von Gerbstoffen begleitet, wenn nicht damit verbunden; um das Caffeïn abscheiden zu können, werden die letzteren durch Blei oder Kalk beseitigt.

Das billigste Rohmaterial, die Caffeeblätter, ist im Handel nicht zu haben, so dass zur Gewinnung des Caffeïns der beim Sieben des Thees abfallende Staub benutzt wird. Man zieht ihn mit heissem Wasser aus, worin sich auch die Gerbsäure löst, fällt diese mit Bleizuckerlösung in geringem Überschusse, macht das Filtrat mit Ammoniak schwach alcalisch und filtrirt wieder vom Niederschlage ab. Nachdem man sich überzeugt hat, dass auch auf Zusatz von Bleiessig kein Niederschlag mehr entsteht, concentrirt man die Flüssigkeit, schlägt den geringen Rest des Bleies mit Schwefelwasserstoff nieder und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ein.

Aus gepulvertem Caffee, wie auch aus anderem Materiale, dem man gelöschten Kalk zumischt, um Säuren, Fett, Farbstoffe u. s. w. zurückzuhalten, lässt sich durch warmen Weingeist von 0.864 sp. Gew. das Caffeïn ebenfalls ausziehen. Die

Flüssigkeit wird, mit $^1/_6$ Wasser verdünnt, der Destillation unterworfen, um den Alcohol wiederzugewinnen, der Rückstand nach einem Tage filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Handelt es sich um *quantitative Bestimmung* des Caffeïns, so werden z. B. 5 g des möglichst fein gepulverten Materiales mit einer angemessenen Menge Wasser erwärmt, um die wünschenswerte Erweichung herbeizuführen, worauf man 2 g gelöschten Kalk zugibt und das Gemenge unter fleissigem Umrühren bis beinahe zur staubigen Trockne eindampft. Dasselbe wird alsdann in einem geeigneten Apparate während einiger Stunden mit siedendem Chloroform behandelt, wozu ungefähr 50 ccm des letzteren erforderlich sind. Wenn einige der zuletzt ablaufenden Tropfen des Chloroforms beim Verdunsten keinen Rückstand mehr geben, so giesst man 20 ccm Wasser zu dem Chloroform und destillirt dieses ab. Die zurückbleibende wässerige Caffeïnlösung wird mit 2 g Magnesia eingetrocknet und in gleicher Weise, wie oben erwähnt, mit siedendem Chloroform erschöpft. Der Auszug hinterlässt bei langsamer Verdunstung Krystalle des Caffeïns, welche bei 100° getrocknet und gewogen werden.

Zusammensetzung:	8 C	96	194	91.51
	10 H	10		
	4 N	56		
	2 O	32		
	OH^2		18	8.49
$C^5H(CH^3)^3N^4O^2+OH^2$			212	100.00

Bei 100° verliert das Caffeïn sein Krystallwasser; es enthält alsdann 28.86 pC Stickstoff, weit mehr, als z. B. Chinin (8.6 pC), Strychnin (8.38), Eiweiss (16 bis 17 pC) und selbst das wasserfreie Asparagin (21.2 pC).

Eigenschaften. Das wasserhaltige Caffeïn bildet lange, biegsame Nadeln von 1.23 sp. Gew.; auch das sublimirte legt sich in Nadeln an. Es beginnt schon unter 180° zu sublimiren, schmelzt bei 230°.5 und siedet bei 384°, doch bei raschem Erhitzen grösserer Mengen nicht ohne Zersetzung; der Dampf ist geruchlos.

Wasserfreies Caffeïn erfordert zur Auflösung: 75 Teile Wasser bei 15°, 2 bei 70°, 52 absoluten Alcohol bei 15°; es ist weit weniger löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther und erheischt selbst bei der Siedetemperatur über 200 Teile jeder dieser Flüssigkeiten. In Benzol ist es wenig löslich, ziemlich reichlich in warmem Petroleum (bei 60° bis 70° siedend), noch mehr in Aceton und in Chloroform, von welchem letzteren schon 8 Teile bei 15° genügen, um 1 Teil Caffeïn zu lösen.

Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, verändert Lackmuspapier nicht und wird durch Gerbsäure sehr reichlich gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erwärmen, in der Kälte auch schon im Überschusse der Gerbsäure wieder auf.

Die Auflösungen des Caffeïns drehen die Polarisationsebene nicht.

Das Caffeïn ist eine recht beständige, z. B. der Fäulnis gut widerstehende Substanz.

Mit starken Säuren geht es Verbindungen ein, ohne sie zu neutralisiren; beim Abdampfen oder bei Verdünnung derselben scheidet sich Caffeïn ab. Die Verbindung $HCl + C^8H^{10}N^4O^2$ krystallisirt sehr gut, verliert aber an der Luft Salzsäure, auch die Verbindung mit Eisessig krystallisirt. Das Sulfat $SO^4H^2 + C^8H^{10}N^4O^2$, durch Auflösen des Caffeïns im zehnfachen Gewichte heissen, mit Schwefelsäure versetzten Alcoholes erhalten, lässt sich aus letzterem umkrystallisiren und bei 100° trocknen, wird aber durch Wasser und Alcohol auch zerlegt.

Die an sich wenig beständigen Salze des Caffeïns lassen sich mit Salzen, namentlich auch solchen der organischen Säuren, zu sehr haltbaren Doppelsalzen vereinigen, welche ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können.

In concentrirter heisser Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, gibt das Caffeïn beim Erkalten kleine Krystalle: $(C^8H^{10}N^4O^2.HCl)^2PtCl^4$. Sublimat und Caffeïn vereinigen sich in kalt gesättigter, wässeriger Lösung zu sehr beständigen Krystallen $C^8H^{10}N^4O^2HgCl^2$ und in ähnlicher Weise entsteht die entsprechende Bromquecksilberverbindung; die schön

krystallisirende Verbindung des Caffeïns mit Quecksilbercyanid ist in Wasser und in Weingeist sehr wenig löslich. Ebenso liefert das Caffeïn auch mit Silbernitrat in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle $C^8H^{10}N^4O^2AgNO^3$.

Aus gesättigter, nicht aus verdünnter, wässeriger Caffeïnlösung wird durch Jodkalium-Jodquecksilber in concentrirter Lösung ein bald krystallisirender Niederschlag gefällt; Brom erzeugt einen gelbroten Niederschlag, bei mehr Brom entsteht eine Lösung, aus welcher durch Ammoniak die Verbindung $C^8H^9BrN^4O^2$ ausgeschieden wird.

Durch Picrinsäure, Jodwasser und Chlorwasser wird die wässerige Caffeïnlösung nicht verändert.

Der beim Eindampfen von Caffeïn mit Chlorwasser oder einer kleinen Menge concentrirter Salpetersäure bleibende gelbrote Rückstand färbt sich in der Wärme beim Befeuchten mit wenig Ammoniak schön purpurn; Kalilauge oder überschüssiges Ammoniak bringen die Färbung zum Verschwinden. Dieses tritt übrigens beim Stehen an der Luft sehr bald ohne weiteres ein, nicht aber, wenn man den purpurroten Rückstand über Schwefelsäure hinstellt. Auch kann man den verblassten Rückstand oft durch Erwärmen und erneutes Anhauchen mit Ammoniak wieder rot bekommen.

Nimmt man zu jenem Versuche Bromwasser statt des Chlores, so entwickelt sich auf Zusatz von Ammoniak eine mehr violette Farbe. Ein allzugrosser Überschuss des Oxydationsmittels muss vermieden werden; ferner lässt man am besten in die warme Abdampfschale etwas starkes Ammoniak tropfenweise zu dem getrockneten Rückstande (Amalinsäure) treten.

Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich das Caffeïn in einem einzigen Caffeeblatte oder Theeblatte nachweisen.

Prüfung. Durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Caffeïn in der Kälte nicht verändert. Salicin und manche Alcaloïde würden durch erstere rot gefärbt. Die hier in Betracht zu ziehenden Alcaloïde, auch Theobromin, würden sich in heissem Wasser nicht erheblich lösen, und Salze

von Alcaloïden würden durch Picrinsäure gefällt werden. Auch auf vollständige Flüchtigkeit ist das Caffeïn zu prüfen.

Derivate und Zersetzungsproducte. Durch Chlor oder Salpetersäure wird aus Caffeïn *Amalinsäure* (Tetramethylalloxantin), $C^8(CH^3)^4N^4O^7+OH^2$, gebildet, welche mit Alcalien violette oder rote Färbungen gibt, auch die Haut rot färbt. Bei längerer Oxydation aber entsteht Cholestrophan (Dimethylparabansäure), $CO\begin{cases}N(CH^3)\,CO\\ N(CH^3)\,CO\end{cases}$, welches jene Farbenreactionen nicht mehr zu geben imstande ist. Amalinsäure entsteht auch durch Oxydation des Theobromins.

Wenn Caffeïn einige Tage mit verdünnten Alcalien, z. B. mit Barytwasser, in Berührung bleibt, so bildet sich Caffeïdincarbonsäure: $2\,C^8H^{10}N^4O^2+Ba(OH)^2=(C^7H^{11}N^4O.COO)^2Ba$
Caffeïn. caffeïdincarbonsaures Baryum.
Bei Überschuss von Baryumhydroxyd zerfällt letzteres bei Siedehitze, wie folgt:
$(C^7H^{11}N^4O.COO)^2Ba+Ba(OH)^2=2\,CO^3Ba+2\,C^7H^{12}N^4O$
Caffeïdin.

Entfernt man aus dem Filtrate das noch übrige Baryumhydroxyd vermittelst Kohlensäure, so lässt sich das Caffeïdin durch Abdampfen als zerfliessliche, amorphe, nicht destillirbare Masse gewinnen, welche sich reichlich in Wasser und Weingeist, nicht in Äther löst. Aus den Salzen wird es durch festes Kali in Form von Tropfen abgeschieden, die sich an die Oberfläche erheben.

Die Zersetzung des Caffeïns durch Baryt geht nur schwer vor sich und beschränkt sich keineswegs auf die Bildung von Caffeïdin; es treten auch unter anderen Producten Ameisensäure, Methylamin, Ammoniak auf, und schliesslich zerfällt das Caffeïdin selbst weiter in Methylamin, Ameisensäure, Sarkosin (Methylglycocoll $C^3H^7NO^2$), CO^2 und NH^3. — $C^7H^{12}N^4O+5\,OH^2$ geben: $2NH^2(CH^3)+H.COOH+CH^2NH(CH^3)COOH+CO^2+NH^3$.

Die Darstellung des Caffeïdins gelingt besser bei sechsstündigem Kochen des Caffeïns mit überschüssigem alcoholischem Kali: $C^8H^{10}N^4O^2+2\,KOH=CO^3K^2+C^7H^{12}N^4O$
Caffeïdin.

Das Kalium wird durch genaue Sättigung mit Schwefelsäure und Zusatz von Alcohol beseitigt, worauf das angemessen concentrirte Filtrat Caffeïdinsulfat herauskrystallisiren lässt.

Im Guano findet sich bis gegen 1 pC eines farblosen amorphen Körpers, *Guanin*, welches in spärlicher Menge auch in anderen tierischen Excrementen und in Organen der Tiere getroffen wird. Durch salpetrige Säure wird es in *Xanthin*, einen im Tierreiche, unter anderem auch im Harne, in sehr kleinen Mengen ebenfalls verbreiteten Körper übergeführt:

$$\underset{\text{Guanin.}}{C^5H^4N^4O(NH)} + NO^2H = OH^2 + 2N + \underset{\text{Xanthin.}}{C^5H^4N^4O^2}$$

Das Xanthin enthält ein Atom Sauerstoff an Stelle der Imidgruppe des Guanins. Treten in das Xanthin 2 Mol. Methyl für 2 H ein, so entsteht das im Cacao vorhandene *Theobromin* oder Dimethylxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$.

Nach längerem Kochen von Theobromin mit Silbernitrat in ammoniacalischer Lösung setzen sich Krystallkörner von Theobrominsilber ab:

$$C^7H^8N^4O^2 + NH^3 + NO^3Ag = NO^3H \,.\, NH^3 + \underset{\text{Theobrominsilber.}}{C^7H^7AgN^4O^2}$$

Letztere gehen bei 100° mit Jodmethyl in Caffeïn über:

$$C^7H^7AgN^4O^2 + CH^3J = AgJ + \underset{\text{Caffeïn.}}{C^7H^7(CH^3)N^4O^2}$$

Das Caffeïn erscheint hiernach als Methyltheobromin oder Trimethylxanthin: $C^5H(CH^3)^3N^4O^2$.

Im Thee soll nach einer allerdings vereinzelten Beobachtung neben Caffeïn eine geringe Menge Theobromin vorkommen. Aus letzterem entsteht bei der oben erwähnten Behandlung mit Baryt kein Caffeïdin.

Wird Xanthin in Natron gelöst und bei Siedehitze mit Bleiacetat gefällt, so erhält man die Bleiverbindung des Xanthins, welche, im geschlossenen Rohre einen Tag lang mit Jodmethyl auf 100° erwärmt, Theobromin liefert, das sich nach Beseitigung des Bleies mit Ammoniak ausziehen lässt.

Nach den eben angeführten Beziehungen zu Xanthin und Sarkosin stellt sich das Caffeïn als ein der Gruppe des Harnstoffes zugehöriges „Diureïd" dar, welches hier den Alcaloïden angereiht werden mag.

Geschichte. RUNGE schilderte im December 1819, wie er aus dem wässerigen Infus der Kaffeebohnen nach dem oben, Seite 605 zuerst angegebenen Verfahren die „Kaffeebase" krystallisirt erhalten habe. Ohne Kenntnis der Arbeit RUNGE's fanden 1821 beinahe gleichzeitig ROBIQUET einerseits, sowie PELLETIER und CAVENTOU anderseits „la caféine". Die beiden letzteren Chemiker hatten wegen der botanischen Verwandtschaft der Coffea mit Cinchona Chinin im Kaffee aufgesucht.

OUDRY (in Paris?) stellte 1827 „*Theïne*" aus Thee dar, aber die Existenz dieses Stoffes wurde in Paris noch 1834 bezweifelt, und erst MULDER bewies 1837 dessen Identität mit dem Caffeïn und ebenso, unabhängig von demselben, 1838 auch CARL JOBST.

Inzwischen hatte auch TH. MARTIUS 1826 aus der Guarana das „Guaranin" abgeschieden, welches BERTHEMOT und DECHASTELUS 1840 ebenfalls als Caffeïn erkannten. 1843 wurde dieses ferner durch STENHOUSE im Mate, 1865 durch ATTFIELD in der Cola-Nuss nachgewiesen.

STRECKER führte 1861 das Theobromin in Caffeïn über, und fernere Aufklärungen über die Constitution des letzteren sind vorzüglich EMIL FISCHER (1882) und ERNST SCHMIDT (1881—1885) zu verdanken.

XLIII. Künstlich dargestellte, den Alcaloïden vergleichbare Verbindungen.

§ 353. Pyridin.

Bildung. Pyridinbasen entstehen bei der trockenen Destillation verschiedener stickstoffhaltiger Substanzen, z. B. des Cinchonins bei Gegenwart von Kali, der Fette unter Mitwirkung von Ammoniak, der Steinkohlen. Aus den Fetten bildet sich Acroleïn (§ 193, II., S. 111), welches mit Ammoniak

und Methylamin Pyridinbasen gibt, daher die Knochen dergleichen zu liefern vermögen. Die Pyridinbasen enthalten an Stelle von Wasserstoff Alkyle (§ 175, S. 42). In den Pyridincarbonsäuren, welche aus der Oxydation des Cinchonins (§ 345, S. 590), Chinins, Nicotins (Seite 603) und anderer Alcaloïde hervorgehen, sind 1, 2 oder 3 Atome H durch 1 bis 3 Gruppen COOH ersetzt; glüht man solche Pyridincarbonsäuren mit Kalk, so erhält man Carbonat und Pyridin.

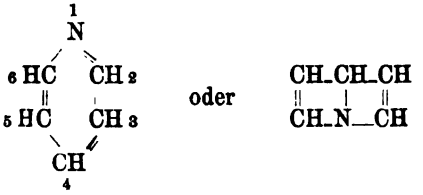
Darstellung des Pyridins. Man entzieht dem Knochenteere vermittelst verdünnter Schwefelsäure die Basen, hauptsächlich Anilin, $C^5H^5NH^2$, und Pyridin nebst ihren Homologen und Pyrrol NC^4H^5. Diese bei 126° siedende, sehr schwache Base lässt sich zunächst abdestilliren, worauf man Natron zusetzt und in den folgenden Destillaten Anilin und Pyridin erhält. Das letztere wird durch sehr oft wiederholte Rectification möglichst von dem Anilin (Siedepunct 184°.5) und *Picolin*, $NC^6H^4CH^3$ (Siedepunct 135°), getrennt; der letzte Anteil des Anilins lässt sich durch Chromsäure oder Salpetersäure zerstören, wodurch das Pyridin nicht angegriffen wird. Nach vielleicht zwanzig Rectificationen bringt man das immer noch wasserhaltige Pyridin sehr vorsichtig mit Ätznatron zusammen und destillirt die wasserfreie Base ab.

Nicotinsaures Calcium (§ 351, S. 603), mit Kalk der trockenen Destillation unterworfen, liefert sehr reines Pyridin.

Zusammensetzung:

	5 C	60	75.95
	5 H	5	6.33
	N	14	17.72
C^5H^5N		79	100.00

Das Pyridin erweist sich in manchen Richtungen als eine dem Benzol (§ 251, S. 311) vergleichbare Verbindung, worin CH durch 1 Atom dreiwertigen Stickstoffes ersetzt ist:



Es leuchtet aber ein, dass doch auch grosse Unterschiede durch eine solche Substitution bedingt sein müssen. Während z. B. im Benzolringe alle Wasserstoffatome gleichwertig sind und demgemäs durch den Eintritt eines anderen Atomes oder einer einwertigen Atomgruppe an Stelle eines der 6 Wasserstoffatome immer nur ein und derselbe Körper, z. B. Phenol, Benzoësäure, Benzaldehyd, entstehen kann, so sind bei dem Pyridin jeweilen 3 verschiedene Isomere möglich, je nachdem der Ersatz des H bei 2 (oder 6), bei 3 (oder 5), oder bei 4 erfolgt.

Eigenschaften. Das Pyridin ist eine farblose, lichtbeständige, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruche. Sp. Gew. bei $15^0 = 0.980$, Siedepunct 115^0. Das Pyridin schmeckt brennend aromatisch, aber nicht anhaltend; Salzsäure bildet in seiner Nähe Nebel. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit russender Flamme. Lackmuspapier wird durch das Pyridin gebläut, Phenolphtaleïnlösung (II., S. 127, 320) jedoch nicht gerötet.

Das Pyridin mischt sich klar mit Wasser, Äther, Alcohol, sowie mit flüssigem Paraffin und mit Bleizuckerlösung (1 = 10), gibt aber amorphe Niederschläge mit Quecksilberchlorid, Alaun, Kaliumdichromat. Mit gleichviel wässerigem Magnesiumsulfate (1 = 10) geschüttelt, bildet das Pyridin eine trübe Mischung, welche sich alsbald klar in eine obere und eine untere, sehr viel geringere Schicht trennt. Der durch Pyridin in Kupfersulfatlösung (1 = 15) entstehende Niederschlag löst sich im geringsten Überschusse des ersteren wieder auf. In Jodkalium-Jodquecksilber (3.32 g Jodkalium und 4.54 rotes Quecksilberjodid im Liter) wird durch Pyridin ein sehr bald in microscopischen Nadeln anschiessender Niederschlag hervorgerufen. Die in einer gesättigten, wässerigen Jodlösung durch Pyridin veranlasste braune Trübung verwandelt sich bald unter Klärung und Entfärbung der Flüssigkeit in kleine, braune Nadeln, und eine Auflösung von Jod in Jodkalium (§ 305, S. 481) erstarrt auf Zusatz von Pyridin zum Krystallbrei.

Wenn man Pyridin mit fein gepulvertem Calomel schüttelt,

so schwärzt er sich und nach kurzer Zeit schiessen an den Wandungen des Kölbchens weisse Nadeln an, welche der Zusammensetzung $(C^5 H^5 N)^4 HCl + Hg Cl^2$ zu entsprechen scheinen, nachdem sie aus siedendem Wasser umkrystallisirt worden sind.

In Berührung mit Natrium geht das Pyridin grösstenteils über in *Dipyridin*, $N^2 C^{10} H^{10}$, zum Teile auch in das gleich zusammengesetzte *Isodipyridin*. Das erstere krystallisirt in geruchlosen, bei 108° schmelzenden Nadeln, welche in Äther, Alcohol, sowie auch in siedendem Wasser löslich sind und mit 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure krystallisirbare Salze gibt.

Das mit Äther und Alcohol klar mischbare, in Wasser nicht lösliche Isodipyridin ist eine bei ungefähr 300° siedende, nicht in fester Form bekannte Flüssigkeit.

In der Auflösung des Dipyridins bildet sich auf Zusatz von Kaliumferrocyanid ein gelber, bald in blau übergehender Niederschlag.

Wenn man Pyridin in zugeschmolzener Röhre tagelang auf 120° erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten kein Dipyridin aus.

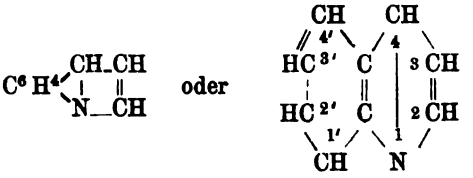
Prüfung. Zu diesem Zwecke mag ausser den oben erwähnten Reactionen noch die Sättigungscapacität des Pyridins benutzt werden. 8 ccm desselben müssen durch 10 ccm Normalschwefelsäure neutralisirt werden; als Indicator dient Cochenilletinctur sehr gut.

Geschichte. Pyridin ist neben Pyrrol und Picolin in dem Oleum animale enthalten, welches DIPPEL zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts darstellen lehrte. Aus diesem wurde 1846 durch ANDERSON das Picolin und 1851 das Pyridin abgeschieden und 1869 das Dipyridin dargestellt.

§ 354. Thallin.

Darstellung. Wenn Chinin oder Cinchonin mit Kali destillirt wird, so entsteht neben Pyridin (§ 353) auch *Chinolin*,

C^9H^7N, dessen Aufbau man sich durch die Vereinigung eines Benzolringes mit einem Molecüle Pyridin veranschaulichen kann:



Denkt man sich das Stickstoffatom an der Stelle 2 eingetreten, so erhält man das mit dem Chinolin isomere Leukolin; dieses, sowie seine Derivate, kommen im Steinkohlenteere vor. Die Chinolinbasen (α-Reihe) geben mit den Alkyljodiden Farbstoffe, nicht so die *Leukolinbasen* (β-Reihe).

Das Chinolin wird dargestellt, indem man Anilin (§ 190, II., S. 99) auf Nitrobenzol (§ 167, II., S. 15) und Glycerin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure einwirken lässt: $C^6H^5NH^2 + C^6H^5NO^2 + 2\,C^3H^5(OH)^3 = 7\,OH^2 + O + 2\,C^9H^7N$. Das Chinolin ist eine bei 237° siedende Flüssigkeit von 1.094 sp. Gew. bei 20°, deren eigentümlich aromatischer Geruch weniger angenehm ist, als der des Pyridins. Das Chinolin entwickelt einen brennend aromatischen, doch nicht anhaltenden Geschmack und reagirt weder auf Lackmus, noch auf Phenolphtaleïn alcalisch; es verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen.

Im Hinblicke auf das Anisol, $C^6H^5OCH^3$, welches man durch Destillation des Salicylsäure-Methylesters (II., § 258, S. 338) mit Baryumhydroxyd erhält, bezeichnet man die entsprechende Chinolinverbindung $C^9H^6(OCH^3)N$ als Chinanisol (Parachinanisol). Wenn man das Amidoderivat und das Nitroderivat des Chinanisols mit Glycerin und Schwefelsäure auf 155° erhitzt, so nimmt das Parachinanisol 4 Atome Wasserstoff auf und wird zu Tetrahydrochinanisol oder Tetrahydroparamethyloxychinolin, für welche Verbindung die Bezeichnung *Thallin* eingeführt worden ist.

Zusammensetzung: $C^9H^6.H^4N(OCH^3) = 163$.

Eigenschaften. Das Thallin krystallisirt in ansehnlichen, dem rhombischen Systeme angehörigen Octaëdern und Tetraëdern,

welche bei 40° schmelzen und in der Kälte wieder krystallinisch erstarren. Lackmuspapier und Phenolphtaleïn werden durch das Thallin nicht verändert; es riecht eigentümlich angenehm aromatisch und löst sich in Wasser, Äther, Weingeist, sowie in leichtflüchtigem Petroleum, aus welchem es sich gut umkrystallisiren lässt.

Längere Zeit auch nur der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt, färbt sich das Thallin dunkelbraun und gibt unangenehm scharf riechenden Teer.

Die wässerige Thallinlösung ist von geringem Geschmacke und wird auf Zusatz von Eisenchlorid grün.

Geschichte. Das Thallin ist 1884 von SKRAUP in Wien zuerst dargestellt worden. Die grüne Farbe, welche in Auflösungen des Thallins und seiner Salze durch die verschiedensten Oxydationsmittel hervorgerufen wird, hat Veranlassung zur Benennung desselben gegeben; θάλλειν: blühen, grünen.

§ 355. Thallintartrat. Weinsaures Thallin.

Darstellung. Durch Auflösung von 16.8 Teilen Thallin und 15 Teilen Weinsäure in 160 Teilen heissen Wassers, worauf sich in der Kälte das Salz abzuscheiden beginnt und durch Abdampfen weiter zur Krystallisation gebracht wird.

Zusammensetzung:

	Thallin	163	52.08
	Weinsäure	150	47.92
$C^9H^6.H^4N(OCH^3)C^4H^6O^6$		313	100.00

Eigenschaften. Das in den Handel gelangende Thallintartrat bildet ein weisses, krystallinisches, bei 155° schmelzendes Pulver, welches in Betreff des Geruches und des Geschmackes an das Thallinsulfat erinnert, ohne doch damit übereinzustimmen. In Weingeist (0.880) kaum löslich, gibt das Tartrat mit 10 Teilen Wasser von 15° eine sauer reagirende Auflösung, welche in einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat entweder keinen, oder doch einen in Äther löslichen Niederschlag hervorruft. 2 Teile des Tartrates werden bei

Siedehitze von 3 Teilen Wasser aufgenommen; bei langsamer Abkühlung krystallisirt das Salz in sehr grossen, rhombischen Tafeln und Prismen heraus, welche jedoch nicht leicht rein weiss zu erhalten sind.

Eine einprocentige, wässerige Lösung des Tartrates verhält sich zu den Reagentien so, wie diejenige des Sulfates, doch gibt das erstere mit dem vierfachen Volum Kalkwasser einen bleibenden, flockigen Niederschlag. Gypswasser mischt sich klar mit jener Tartratlösung; im Laufe eines halben Tages erscheinen am Grunde des Glases Kryställchen von Calciumtartrat, meist zierliche, rhombische Octaëder.

1 Tropfen Bleizuckerlösung (1 Acetat, 9 Wasser) gibt in einigen ccm der genannten Tartratlösung einen Niederschlag, welcher auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure oder reichlicher Mengen Ammoniak verschwindet, aber von Essigsäure nur spärlich gelöst wird. — Mit Schwefelsäure (1.88 sp. Gew.) erhitzt, schwärzt sich das Thallintartrat sehr bald.

§ 356. Thallintannat. Gerbsaures Thallin. — Thallinum tannicum.

Das im Handel vorhandene Tannat ist ein braunes, amorphes, nicht in kaltem Wasser, wohl aber in Weingeist, Essigsäure, auch in 40 Teilen Äther lösliches Pulver von aromatischem und adstringirendem Geschmacke. Seine Auflösung in siedendem Wasser trübt sich in der Kälte; die weingeistige Auflösung gibt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Mit kaltem Wasser geschüttelt, liefert das Tannat ein farbloses, auf Zusatz von Eisenchlorid blauschwarze Farbe annehmendes Filtrat. Schüttelt man das Tannat mit Kalkwasser, so wird das anfangs farblose Filtrat schmutzig grünlich.

Wenn man 1 g des Tannates mit 15 ccm Normalnatron und 15 ccm Chloroform schüttelt, so hinterlässt der letztere ungefähr 0.25 g Thallin. Da das Moleculargewicht der Gerbsäure (§ 260) = 322 und dasjenige des Thallins = 163, so müsste eine nach diesen Verhältnissen zusammengesetzte

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Verbindung 33 pC ihres Gewichtes an Thallin geben, das Tannat wird also wohl ebensowenig wie dasjenige des Chinins ein immer gleich zusammengesetztes Salz sein. — Wenn man das Thallintannat, im zehnfachen Gewichte Weingeist gelöst, solange mit wässeriger Bleiacetatlösung (1 = 10) versetzt, als ein Niederschlag entsteht und aus dem Filtrate vermittelst verdünnter Schwefelsäure das überschüssige Blei ausfällt, so erhält man eine Lösung, welche die Seite 619 erwähnten Reactionen des Thallins gibt.

§ 357. Thallinsulfat. Schwefelsaures Thallin. — Thallinum sulfuricum.

Darstellung. Durch Auflösung von 326 Teilen Thallin in 1300 Teilen warmen Wassers unter Zusatz von 98 Teilen Schwefelsäure von 1.84 sp. Gew. Das Sulfat schiesst in der Kälte an und kann zwar aus Weingeist umkrystallisirt werden, doch nicht ohne Verlust, weil sich die Thallinlösungen an der Luft verändern und braun färben.

Zusammensetzung:	2 Mol. Thallin	326	70.87
	SO^4H^2	98	21.80
	$2OH^2$	36	7.88
$SO^4H^2(C^9H^6.H^4N.OCH^3)^2+2OH^2$		460	100.00

Eigenschaften. Das käufliche Thallinsulfat ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 100°, über Schwefelsäure schon in der Kälte, sein Krystallwasser verliert und bei 110° schmelzt. Es besitzt einen eigentümlichen aromatischen Geruch und wird von 5 Teilen Wasser bei 15° klar gelöst. Von Weingeist (0.830 sp. Gew.) erfordert es ungefähr 100 Teile zur Lösung, aber weit weniger bei gelinder Erwärmung; in der Kälte schiesst das Salz alsdann in kleinen tafelförmigen Krystallen an.

Seine Auflösung in 100 Teilen Wasser schmeckt eigenartig, doch nicht nachhaltig aromatisch, nicht eigentlich bitter, und rötet Lackmus. Ein Tropfen Eisenchloridlösung (1.28) ruft in der Auflösung eine prächtig dunkelgrüne Farbe hervor, welche nach einem Tage in rot übergeht und zuletzt

in gelb verblasst. Die grüne Farbe hält sich jedoch unverändert, wenn man concentrirte Schwefelsäure zugibt, und ist noch recht wohl wahrnehmbar, wenn nur 1 Teil Thallinsulfat in 150 000 Teilen Wasser vorhanden ist.

Tropft man zu der einprocentigen Lösung des Sulfates Kalkwasser, so entsteht eine leichte, beim Umschütteln verschwindende Trübung. Durch Quecksilberchlorid wird in der Auflösung des Thallinsulfates keine Veränderung hervorgerufen. Jodkalium-Jodquecksilber (33.2 g Jodkalium und 45.4 g rotes Quecksilberjodid im Liter) erzeugt in der zehnfach verdünnten Sulfatlösung noch einen weissen, amorphen Niederschlag, welcher im Laufe weniger Stunden schön krystallisirt; diese Verbindung lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Der in der einprocentigen Sulfatlösung durch Ammoniak entstehende Niederschlag löst sich im Überschusse des Ammoniaks wieder auf. Chlorwasser gibt nach einer Secunde eine weisse Trübung, selbst wenn in 1000 Teilen Lösung nur noch 1 Teil des Sulfates vorhanden ist; die Flüssigkeit wird gleichzeitig grünlich. Jodwasser ruft ebenso bei der gleichen Verdünnung noch eine Trübung hervor, wobei die Flüssigkeit rasch grünlich, dann rot wird.

Auch die Chromate des Kaliums erzeugen in einprocentiger Auflösung des Thallinsulfates braune Niederschläge, während die Flüssigkeit rot wird.

An der Luft bräunt sich die anfangs farblose Auflösung des Thallinsulfates in Wasser; mit Schwefelsäure (1.88) erhitzt, gibt es eine rotbraune Auflösung.

Das Thallin lässt sich der wässerigen Lösung seiner Salze durch Schütteln vermittelst Äther oder Chloroform entziehen, sobald man dieselbe mit Ätzlauge alcalisch macht.

§ 358. Antipyrin.

Darstellung. Die Hydrazine sind den Aminen analoge Verbindungen, welche sich von der Gruppe $=N-N=$ ableiten lassen. In dieser sind vier freie Affinitäten anzunehmen,

welche, durch Wasserstoff gesättigt, zu der ebenfalls nicht isolirbaren Gruppe $H^2N\_NH^2$ führen. Treten hier Alkyle (II., Seite 42) an die Stelle des Wasserstoffes, so bilden sich die den Aminen entsprechenden Hydrazine. Äthylamin $NH^2C^2H^5$ und Diäthylamin $NH(C^2H^5)^2$ sind vergleichbar mit Äthylhydrazin $H^2N\_NH.C^2H^5$ und Diäthylhydrazin $H^2N\_N(C^2H^5)^2$. Ebenso Phenylamin (Anilin) $NH^2.C^6H^5$ und Diphenylamin $NH(C^6H^5)^2$ mit *Phenylhydrazin* $H^2N\_NHC^6H^5$ und Diphenylhydrazin $H^2N\_N(C^6H^5)^2$.

Phenylhydrazin erhält man, indem Phenylamin, in Salzsäure gelöst, durch Natriumnitrit in Diazobenzol $C^6H^5N.N(OH)$ umgewandelt wird. Die Salzsäure-Lösung dieser Verbindung giesst man in eine in der Kälte gesättigte Lösung von Natriumsulfit, worauf man die Flüssigkeit nahezu mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade mit Zinkstaub erwärmt, bis sich die Mischung entfärbt. Alsdann gibt man zu dem Filtrate nach und nach kleine Mengen starker Salzsäure, bis die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin beginnt. Hierauf scheidet man das Phenylhydrazin vermittelst Natronlauge als ein schwach aromatisch riechendes Öl von 1.091 sp. Gew. bei 21° ab, welches in Wasser, besonders bei Gegenwart von Alcalien, wenig löslich ist; in der Kälte krystallisirt das Phenylhydrazin.

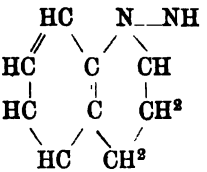
Das zweite, zur Gewinnung des Antipyrins erforderliche Material ist der *Acetessigäther* oder Acetylessigsäure-Äthylester $CH^3.CO.CH^2.COOC^2H^5$, welchen man durch Einwirkung von Natrium auf reinen Essigäthylester (§ 178) und Zersetzung des zuerst entstandenen Natriumacetessigesters mit Essigsäure als eine aromatische, bei 182° siedende Flüssigkeit gewinnt.

Wenn man Phenylhydrazin und Acetessigester im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser und Alcohol Methyloxychinizin:

$$H^2N.NHC^6H^5 + C^6H^{10}O^3 = OH^2 + C^2H^5(OH) + C^{10}H^{10}N^2O$$

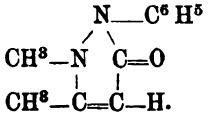
Methyloxychinizin.

Das letztere lässt sich von der hypothetischen Base *Chinizin*



ableiten.

Erhitzt man Methyloxychinizin (oder Phenylmethylpyrazolon) mit Jodmethyl und Methylalcohol auf 100°, so geht es in *Dimethyloxychinizin* (Methyloxymethylchinizin) über, dessen Aufbau durch folgende Formel veranschaulicht wird:



Das Rohproduct wird mit SO^2 entfärbt, der Alcohol daraus abdestillirt, worauf man die Masse mit Natron alcalisch macht und das Dimethyloxychinizin in der Wärme vermittelst Toluol ($C^6H^5.CH^3$) auszieht. Dem ersteren ist vom Entdecker die Bezeichnung *Antipyrin* beigelegt worden.

Zusammensetzung: $C^9H^6(CH^3)^2N^2O = 188$.

Das Antipyrin entspricht der Constitutionsformel: $C^6H^4.N.N(CH^3)C(CH^3)CH^2CO$ und mag als Dimethylverbindung betrachtet werden im Gegensatze zu dem Methyloxychinizin (Monomethylchinizin) $C^6H^4N.NH.C(CH^3)CH^2.CO$.

Eigenschaften. Das Antipyrin krystallisirt aus der Auflösung in 2 Teilen Wasser in grossen, farblosen, sehr schön ausgebildeten Tafeln des monosymmetrischen Systemes, welche bei 113° zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen, die bei stärkerer Erhitzung unter Verkohlung siedet und unangenehm riechende Dämpfe von alcalischer Reaction ausstösst, während sich ein Teil des Antipyrins sublimirt. In offener Schale erhitzt, gibt es eine nicht allzuschwer verbrennliche Kohle.

Das gewöhnlich in den Handel gelangende Antipyrin bildet ein weissliches, undeutlich krystallinisches Pulver von milde bitterem Geschmacke, welches sich bei 15° in weniger als 1 Teil Wasser, in ungefähr 1 Teil Weingeist (0.830 sp. Gew.),

in 1 Teil Chloroform, aber erst in ungefähr 50 Teilen Äther auflöst. Lackmuspapier wird durch diese Lösungen nicht verändert; 1 Teil Antipyrin in 200 Teilen Wasser schmeckt nicht mehr bitter. Kaliumquecksilberjodid (§ 353, S. 613) erzeugt in dieser verdünnten Lösung keinen Niederschlag, wohl aber entsteht durch Gerbsäure (1 = 20) eine reichliche, weisse und durch Bromwasser eine gelbliche Trübung. Wirft man in 10 ccm stark verdünnter Antipyrinlösung (1 = 2000) Krystalle von Natriumnitrit und lässt Essigsäure in das Rohr fliessen, so nimmt die Flüssigkeit allmählich grünliche Farbe an. Führt man diese Reaction mit concentrirten Auflösungen von Antipyrin aus, so zeigt die Auflösung alsbald stark grüne bis günblaue Farbe, und nach einiger Zeit schiessen grüne Krystalle von Isonitrosoantipyrin $C^{10}H^8NO(CH^3)N^2O$ an.

In concentrirter wässeriger oder weingeistiger Auflösung des Antipyrins (1 = 20) entsteht auf Zusatz von Sublimat (27.1 in 1000) ein reichlicher, amorpher Niederschlag, welcher sich bei gelindester Erwärmung der Flüssigkeit auflöst, aber in der Kälte wieder erscheint.

Wenn man 1 mgr Antipyrin in einem Tropfen Weingeist auflöst, gleichviel Äther zugibt und mit einem Glasstäbchen umrührt, dessen Spitze mit möglichst wenig Eisenchlorid (1.28 sp. Gew.) befeuchtet ist, so erhält man einen roten Brei. Mit 2 ccm Wasser oder Weingeist gibt derselbe eine klare, schön rote Flüssigkeit, welche eine noch sehr viel weiter gehende Verdünnung verträgt, ohne die Farbe einzubüssen.

In einem abgekühlten Gemenge von gleichviel Salpetersäure (1.25 sp. Gew.) und Schwefelsäure (1.84) löst sich das Antipyrin mit gelber Farbe auf, welche in der Wärme in rot übergeht. Lässt man die Salpetersäure abdunsten und verdünnt mit Weingeist, so nimmt die schön rote Flüssigkeit auf Zusatz von Natron gelbe Farbe an.

Das Antipyrin vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren Verbindungen, aber diese Salze werden meist schon durch Wasser zersetzt, doch lässt sich z. B. die Chlorwasserstoff-Verbindung aus Wasser umkrystallisiren; sie rötet blaues Lackmuspapier, schmeckt jedoch nicht sauer.

Wenn das oben, Seite 621, genannte Methyloxychinizin auf Phenylhydrazin einwirkt, so entsteht *Dioxymethylchinizin* neben Ammoniak und Anilin:

$$2\,C^{10}H^{10}N^2O + C^6H^5N^2 = NH^3 + C^6H^5NH^2 + C^{20}H^{18}N^4O^2$$

Anilin. Dioxymethylchinizin.

Das letztere besitzt ganz ähnliche Eigenschaften, wie das Antipyrin, doch werden Ferrisalze durch das Dioxymethylchinizin (auch wohl Di-Methyloxychinizin genannt) schwarzbraun gefällt.

Geschichte. Das Antipyrin ist 1884 von B. KNORR in Erlangen dargestellt und als Fiebermittel eingeführt worden. 1886 durfte schon angenommen werden, dass der Verbrauch von Antipyrin und Chininsulfat sich verhalte wie 1 : 5.

Anhang.

I. Kurze biographische Andeutungen über Pharmaceuten, Chemiker, Mediciner u. s. w., welche im Buche genannt sind.

Die Jahreszahlen geben die Zeit der Geburt und des Todes an, hierauf folgen die hauptsächlichsten Aufenthaltsorte und Lebensstellungen, endlich Nachweis der Seiten, auf welchen die Leistungen erwähnt sind. Manche noch lebende, ausgezeichnete Chemiker, an deren hohe Verdienste hier weiter erinnern zu wollen, zwecklos erschien, sind in diesen Andeutungen übergangen, ebenso anderseits solche Männer, die im Buche nur kurz zu erwähnen waren.

Eingehende Belehrung bieten vorzüglich:

KOPP, Geschichte der Chemie, 4 Bände, Braunschweig 1843 bis 1847.

POGGENDORFF, biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften, 2 Bde., Leipzig 1863.

PHILLIPPE, Geschichte der Apotheker, übersetzt von H. LUDWIG, Jena 1855.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

ACHARD, Franz Carl, 1753—1821. Schüler Marggraf's, Akademiker in Berlin, Gutsbesitzer in Kunnern, Reg.-Bez. Breslau, II., S. 258.

AEGINETA siehe Paulus.

AGRICOLA, Georg, 1490—1555. Chemnitz. Ursprünglich Mediciner, dann der metallurgischen und mineralogischen Chemie zugewandt. S. 48. 457. 600. 631. II. 148.

ALBERTUS MAGNUS (Graf von Bollstädt), 1193—1280. Padua, Cöln, Regensburg. Dominicanermönch, Bischof von Regensburg. S. 119. 145. 179. 362. 470. 481. 499. 507. 600. II. 244.

ALEXANDER TRALLIANUS. VI. Jahrhundert nach Chr. Tralles bei Smyrna, Rom. Arzt. S. 71. 179. 212. II. 467.

ARCET, Jean Pierre Joseph d', 1777—1844. Apotheker und Professor in Paris. S. 70.

ARFVEDSON, Johann August, 1792—1841. Schweden. Bergwerksbesitzer und Akademiker. S. 231.

AUTENRIETH, Johann Hermann Ferdinand von, 1772—1835. Professor der Medicin in Tübingen, Kanzler der Universität. S. 518.

BALARD, Anton Hieronymus, 1802—1876. Montpellier, Paris. Anfangs Pharmaceut, dann Professor der Chemie am Collège de France. S. 215. 246. 337. II. 68. 141.

BARON, Theodor, 1715—1768. Akademiker in Paris. S. 188. 284.

BARRESWIL, Louis Charles Arthur, 1817—1870. Professor der Chemie in Paris. S. 527.

BASILIUS VALENTINUS. Lebensstellung und Aufenthaltsort dieses höchst ausgezeichneten Forschers unbekannt. Er soll im XV. Jahrhundert gelebt haben, wahrscheinlich zu Anfang des XVI. Jahrh. Dass er Benedictinermönch in Erfurt gewesen, lässt sich nicht beweisen. S. 48. 119. 132. 145. 213. 224. 284. 362. 457. 465. 471. 485. 492. 499. 515. 527. 549. 557. 563. 600. II. 55. 56. 66. 70. 82. 132. 204.

BAUP, Samuel, 1791—1862. Vevey, Bex, Lausanne, Nyon. Apotheker, dann Bergwerksdirector. S. 352.

BECQUEREL, Anton Caesar, 1788—1871. Professor in Paris. S. 265.

Becher, Johann Joachim, 1635—1682. Mainz, München, Wien, Holland, England. Mediciner. S. 73.

Bergman, 1735—1784. Professor der Mathematik und Chemie zu Upsala. S. 63. 193. 306. 379. 431. 485. 527. 569. II. 144.

Berthelot, Marcellin Pierre Eugène, geb. 1827. Professor (Unterrichtsminister) in Paris. S. 115. 180.

Berthollet, Claude Louis, Graf, 1748—1822. Professor, Pair von Frankreich. S. 7. 36. 63. 69. 246. 327. 413. 558.

Berzelius, Joh. Jacob, 1779—1848. Stockholm. Professor und Akademiker. S. 63. 70. 166. 180. 188. 199. 200. 231. 362. II. 132. 160. 174.

Black, Joseph, 1728—1799. Professor in Glasgow und Edinburg. S. 36. 72. 193. 428. 439. 443.

Boerhaave, Hermann, 1668—1738. Professor der Medicin, Chemie und Botanik zu Leiden. S. 490. 510. 517. II. 28. 168.

Bohn, Johann, 1640—1708. Professor med. zu Leipzig. S. 269. 385.

Bollstädt, Graf Albert; siehe Albertus Magnus.

Boulduc, Gilles François, 1675—1742. Hofapotheker zu Paris, Demonstrator der Chemie, Akademiker. S. 320.

Boullay, Pierre François Guillaume, 1777—1858. Apotheker und Akademiker in Paris. II. S. 83.

Boyle, Robert, 1627—1691. Oxford, London. Einer der Directoren der ostindischen Compagnie. S. 34. 63. 89. 166. 212. 371. 401. 481. 485. 584. II. 132. 184.

Braconnot, Henri, 1781—1855. Professor und Director des Botanischen Gartens in Nancy. II. S. 152. 174. 301. 332.

Brandt, Georg, 1694—1768. Bergrat zu Stockholm. S. 179. 458.

Buchner, Johann Andreas, 1783—1852. Oberapotheker und Professor in München. S. 40.

Bucholz, Christian Friedrich, 1770—1818. Apotheker und Professor an der Universität Erfurt. S. 213.

CADET-DE-GASSICOURT, Louis Claude, 1731—1799. Apotheker und Akademiker in Paris. S. 89.

CAHOURS, Aug. Andr. Thomas, geb. 1813. Professor in Paris. II. S. 57. 141. 345.

CARTHEUSER, Joh. Friedrich, 1704—1769. Professor der Anatomie, Botanik und Chemie an der Universität Frankfurt a/O. S. 379.

CAVENDISH, Heinrich, 1731—1810. London. Mitglied der Royal Society. S. 45. 58. 155. 428.

CAVENTOU, Joseph Bienaimé, 1796—1877. Apotheker und Professor zu Paris. II. S. 520. 532. 564. 584. 591. 611.

CHAPTAL, Johann Anton Claude, Graf von Chanteloup, 1756—1832. Professor, Akademiker, Fabrikbesitzer. Montpellier, Paris. S. 632.

CHESNE, du, siehe Quercetanus.

CHEVREUL, Michaël Eugen, geb. 1786, noch lebend! Director der Gobelins, Professor der Chemie zu Paris. II. S. 115. 140. 180. 184. 247.

CLÉMENT-DÉSORMES, Nicolas, 1779—1841, Professor am Conservatoire des arts et métiers in Paris und Fabrikbesitzer in Verberie (Oise). S. 19. 145. II. 8.

CORDUS, Valerius, 1515—1544. Universität Wittenberg. S. 49. II. 40. 82. 231. 236. 245. 394. 422. 427. 430.

COURTOIS, Bernard, 1778—1838. Paris. Ursprünglich Pharmaceut, dann technischer Chemiker, Salpeterfabrikant. S. 19.

CROLL, Oswald, 1580 (?), † 1609. Fürstlich Anhalt'scher Leibarzt. S. 465.

DAVY, Humphry, 1778—1829. London. S. 7. 12. 19. 70. 188. 352.

DEROSNE, Charles, 1780—1846. Apotheker und Akademiker in Paris. II. S. 498. 512.

DESORMES, Charles Bernard, 1777—1862. Fabrikdirector in Verberie (Oise). II. S. 8.

DESSAIGNES, Victor, geb. 1800. Arzt und Steuereinnehmer in Vendôme. II. S. 141. 148.

DEYEUX, Nicolas, 1745—1837. Apotheker, Professor, Akademiker in Paris. II. S. 358.

DIOSCORIDES aus Anazarba (Cilicien), Mitte des ersten Jahrhunderts nach Chr. S. 71. 80. 94. 98. 100. 179. 481. 492. 526. II. 200. 272. 298.

DIPPEL, Joh. Conrad, 1673 — 1734. Alchemist, in Deutschland (Strassburg unter anderm), Holland, Dänemark. S. 569. II. 614.

DÖBEREINER, Joh. Wolfgang, 1780—1849. Anfangs Pharmaceut, später Professor in Jena. II. S. 132. 141.

DOMBEY, Joseph, 1742—1794, Paris, Peru, Chili, Montserrat (Westindien). Arzt und Botaniker. S. 269.

DOSSIE, Robert, † 1777. London. Apotheker. S. 224.

DUHAMEL DU MONCEAU, Heinr. Ludwig, 1700—1781. Akademiker in Paris. S. 234. 305. 306.

DUMAS, Jean Baptiste, 1800—1884, Genf, Paris. Ursprünglich Pharmaceut, dann Professor und Minister. S. 20. 188. II. 57. 93. 102. 106. 141. 168. 345. 402. 430. 445. 485. 499.

ETTMÜLLER, Michaël, 1644—1715. Professor der Botanik, Chirurgie und Anatomie zu Leipzig. S. 205. II. 277.

FARADAY, Michaël, 1791—1867. Professor in London. S. 193. II. 310. 360.

FEBVRE, le, siehe Lefebvre.

FEHLING, Hermann von, Professor in Stuttgart, 1812—1885. II. S. 86. 265.

FÉVRE, le, (um 1728) Arzt in Uzès, unweit Nîmes. S. 322.

FORCHHAMMER, Joh. Georg, geb. 1794. Professor in Kopenhagen. S. 188. 405.

FOURCROY, Anton Franz, 1755—1809. Professor in Paris. S. 19. 327. II. 73. 86. 132. 353.

GAHN, Johann Gottlieb, 1745—1818. Bergmeister zu Fahlun und Stockholm. S. 120. 166. 431.

GALENOS, Claudius, 131—200. Smyrna, Korinth, Alexandria, Pergamon, Rom. II. S. 216.

GAY-LUSSAC, Joseph Louis, 1778—1850. Professor in Paris. S. 12. 19. 58. 188. 263. 327. 362. 522. 569. II. 86. 115.

GEBER (bu-Mussa-Dschafar-al-Sofi?). Im VIII. Jahrhundert nach Chr. an der Hochschule zu Sevilla. S. 69. 89. 154. 179. 212. 272. 305. 362. 470. 481. 507. 517. 573.

GEHLEN, Adolph Ferdinand, 1775—1815. Halle, München. Professor. II. S. 16.

GEIGER, Philipp Lorenz, 1785—1836. Apotheker und Professor in Heidelberg. II. S. 542. 544. 556. 604.

GEOFFROY, Claude Joseph, 1686—1752. Apotheker und Akademiker zu Paris. S. 213. 320. II. 402.

GLASER, Christoph, 1610(?)—1678. Basel. Hofapotheker und Professor zu Paris. S. 365.

GLAUBER, Joh. Rudolf, 1604—1668. Salzburg, Frankfurt, Cöln, Amsterdam. S. 145. 200. 216. 217. 224. 254. 309. 327. 365. 404. 454. 499. 544. 550. 557. 563. 584. 594. II. 132.

GOULARD, Thomas, 1720—1790, Militärchirurg in Montpellier. S. 517.

GRAHAM, Thomas, 1805—1869. Glasgow, London. Professor und Münzdirector. S. 111. 123. 167.

GREW, Nehemia, 1628—1711. Arzt, Secretär der Royal Society in London. S. 438.

GUIBOURT, Nicol. Joh. Bapt., 1790—1867. Apotheker und Professor in Paris. II. S. 28.

GUYTON DE MORVEAU, Louis Bernard, 1737—1816. Dijon, Paris. Jurist, dann Chemiker. S. 7. 431.

HAGEN, Carl Gottfried, 1749—1829. Hofapotheker und Professor in Königsberg. S. 306.

HELLOT, Johann, 1685—1765. Akademiker in Paris. S. 614.

HELMONT, Joh. Bapt. van, 1577—1644. Brüssel. Mediciner. S. 193. 200. 272. 309. 499.

HERAPATH, William Bird, 1796—1868. London, Glasgow. Mediciner. II. S. 529.

HERMBSTÄDT, Sigismund Friedrich, 1760—1833. Apotheker, später Professor in Berlin. S. 433.

Hlasiwetz, Heinrich Hermann Christian, 1825—1875. Ursprünglich Pharmaceut, Professor in Innsbruck und Wien. II. S. 328.

Höfer, Hubert Franz, geb. zu Cöln zu Anfang des vorigen Jahrhunderts (?). Director der Hofapotheke zu Florenz. S. 188.

Hofmann, August Wilhelm, geb. 1815. Giessen, London. Professor in Berlin. S. 405. II. 30. 485. 604.

Hoffmann, Friedrich, 1660—1742. Professor med. in Halle. S. 193. 438. 443. 631. II. 83.

Hollandus, Isaak. Ende des XIV. Jahrhunderts. Nicht näher bekannt. S. 365.

Homberg, Wilhelm, 1652—1715. Magdeburg, Paris, Rom. Leibarzt des Herzogs von Orléans, Akademiker in Paris. S. 187. II. 193.

Houton-Labillardière, Jacques Julien, 1755—1834. Professor in Rouen. II. S. 591.

Kirchhoff, Gottl. Sigmund Constantin, 1764—1833. Director der Oberapotheke in Petersburg. S. 481. II. 265. 298.

Klaproth, Martin Heinrich, 1743—1813. Apotheker, dann Professor und Akademiker in Berlin. S. 272. 306. 385. 397. 573. 594. 632.

Kunckel von Löwenstern, Johann, 1630—1702. Lauenburg, Dresden, Berlin, Stockholm. S. 34. 63. 385. 471. 490. 632. II. 66. 278. 410.

Labarraque, Ant. Germain, 1777—1850. Apotheker in Paris. S. 246.

Lampadius, Wilhelm August, 1772—1844. Professor in Freiberg, ursprünglich Pharmaceut. II. S. 8.

Lassaigne, Jean Louis, 1800—1859. Apotheker und Professor in Paris. S. 81.

Lassone, Jos. Marie François de, 1717—1788. Leibarzt Ludwig XVI., Akademiker zu Paris. S. 322.

Lavoisier, Antoine Laurent, 1743—1794. Akademiker in Paris. S. 36. 58. 154. 166. 189. 419. II. 56. 132.

LEBLANC, Nicolas, 1742—1806. Mediciner und Chemiker, Leibarzt des Herzogs von Orléans. Paris. S. 306.

LEFEBVRE, Nicolas, 16..—1674. Hofapotheker in Paris, dann auch in London. II. S. 28.

LÉMERY, Nicolas, 1645—1715. Arzt und Akademiker zu Paris. S. 465. 535. 557. II. 148. 353. 458.

LÉMERY, Louis, 1677—1743. Sohn des vorigen; in gleicher Stellung. S. 371. 490. II. 1.

LEEUWENHOEK, Anton van, 1632—1723. Delft. II. S. 298.

LIBAVIUS (Libau), Andreas, 1540—1616. Halle, Rotenburg, Coburg. Ursprünglich Mediciner. S. 80. 216. 401. 485. 523. 535. II. 148. 152.

LIEBIG, Justus von, 1803—1873. Paris, Giessen, München. S. 309. II. 16. 86. 93. 102. 152. 168. 174. 311. 353. 542. 564. 591.

LIEBREICH, Oscar, Professor in Berlin. II. S. 74. 93.

LOWITZ, Joh. Tobias, 1757—1804. Director der Hofapotheke und Akademiker in Petersburg. II. S. 55. 83. 132. 265.

LÖWIG, Karl Jakob, geb. 1803. Zürich. Gegenwärtig Professor in Breslau. II. S. 345.

LULLUS, Raimund, 1235—1315 (?). Spanien, Nordafrica, Italien. Theolog (Minorit) und Alchemist. S. 89. 224. 490. II. 55. 56. 82. 410.

MARGGRAF, Andreas Sigmund, 1709—1782. Ursprünglich Pharmaceut, dann Akademiker in Berlin. S. 166. 276. 306. 317. 318. 419. 431. 443. 632. II. 120. 160. 258.

MARSH, James, 1790—1846. Assistent des Physikers Faraday, Chemiker des Arsenals in Woolwich. S. 180.

MARTIUS, Theodor Wilhelm Christian, 1796—1863. Apotheker und Professor in Erlangen. II. S. 611.

MEISSNER, Carl Friedrich Wilhelm, 1792—1853. Apotheker in Halle. II. S. 532.

MEYER, Joh. Friedrich, 1705—1765. Apotheker in Osnabrück. S. 234.

MINDERER, Raimund, 1570—1621. Arzt in Augsburg. S. 203.

MITSCHERLICH, Eilhard, 1794—1863. Professor in Berlin. S. 564. II. 174. 310.

MYNSICHT, Adrian von. Um das Jahr 1660 herzoglicher Leibarzt in Schwerin. S. 544.

NEUMANN, Caspar, 1683—1737. Hofapotheker, Professor und Akademiker in Berlin, Mitglied der Royal Society in London. S. 193. 457. II. 148. 337. 458.

PAGENSTECHER, Leonhard Friedrich, 1783—1856. Apotheker in Bern. II. S. 345.

PARACELSUS (Hohenheim?), Aureolus Theophrastus, 1493—1541. Mediciner. Basel, Colmar, St. Gallen, Salzburg; meist auf Reisen. S. 48. 145. 365. 550. 631. II. 55.

PASTEUR, Louis, geb. 1822. Dijon, Strassburg, gegenwärtig in Paris. II. S. 115. 160. 565. 591.

PAULUS aus Aegina (Aiginetes). Erste Hälfte des VIII. Jahrhunderts nach Chr. Mediciner. S. 69.

PAYEN, Anselm, geb. 1795—1871. Professor und Akademiker in Paris. S. 246. 284.

PÉLIGOT, Eugen Melchior, 1811—1857. Professor in Paris. II. S. 402. 430.

PELLETIER, Joseph, 1788—1842. Apotheker, Professor an der École de Pharmacie zu Paris. II. S. 62. 485. 498. 499. 520. 532. 564. 584. 591. 611.

PEREIRA, Jonathan, 1804—1853, London. Pharmaceut, dann Mediciner und Pharmacognost. II. S. 83.

PERSOZ, Jean François, 1805—1868. Professor in Strassburg und Paris. S. 609. II. 281.

PIRIA, Raffaele, 1805—1865. Professor in Pisa, Senator des Königreichs Italien. II. S. 148. 345.

PLINIUS (Cajus Plinius Secundus), 23—79 nach Chr. Ursprünglich Jurist, zuletzt Befehlshaber einer römischen Flotte. S. 71. 94. 98. 100. 119. 132. 362. 492. 499. 526. 631. II. 132. 191, 216. 236. 272. 298. 358.

PORTA, Joh. Bapt., 1537—1615. Neapel. S. 200. 212. II. 28. 410. 414. 427. 446.

POTT, Joh. Heinrich, 1692—1777. Professor und Akademiker in Berlin. S. 119. 404. 419. II. 83. 148.

PRIESTLEY, Joseph, 1733—1804. England (Leeds, London), Nordamerica. Ursprünglich Theolog. S. 58. 63. 89. 132.

PROCTER, William (junior), 1817—1874. Apotheker und Professor in Philadelphia. II. S. 345.

PROUST, Joseph Louis, 1755—1826. Ursprünglich Pharmaceut, dann Professor in Segovia, Salamanca, Madrid, zuletzt in Angers. S. 105. 272. 481.

QUERCETANUS (du Chesne), Joseph, 1521—1609. Leibarzt Heinrichs IV. von Frankreich. S. 465. 563.

RADEMACHER, Joh. Gottfried, 1772—1849. Arzt in Goch, unweit Cleve, Rheinpreussen. S. 445.

RAY (Wray, Rajus), John, 1628—1705. Theolog und Botaniker, Cambridge, London. II. S. 120.

REGNAULT, Victor Hugo, 1810—1878. Professor in Paris, Director der Porzellanmanufactur Sèvres. II. S. 564. 591.

REICHENBACH, Carl Freih. von, 1788—1869. Stuttgart, Blansko in Mähren, Fabrikbesitzer in Oesterreich. II. S. 41. 327.

RICHTER, Jeremias Benjamin, 1762—1807. Breslau, Berlin. Praktischer Chemiker. II. S. 55.

ROBIQUET, Pierre Jean, 1780—1846. Apotheker, Fabrikbesitzer und Professor in Paris. II. S. 16. 510.

ROBIQUET, Henri Edme, 1822—1860. Sohn des vorigen, in gleichen Stellungen. S. 609.

ROSE, Valentin (der jüngere), 1762—1807. Apotheker zu Berlin. S. 290. II. 83.

ROSE, Heinrich, 1795—1864. Sohn des vorigen. Professor in Berlin. S. 558. 575.

ROSE, Gustav, 1798—1873, Bruder des vorigen. Professor in Berlin. S. 428.

ROUELLE, Guillaume François, 1703—1770. Apotheker und Akademiker in Paris. S. 318. 365. II. 70.

RUNGE, Friedlieb Ferdinand, 1795—18 . . Ursprünglich Pharmaceut; Professor in Breslau, später in Berlin und Oranienburg. II. S. 324. 611.

Sala, Angelus, 1570(?)—1639. Vicenza, Zürich, Haag, Hamburg, zuletzt herzoglich mecklenburgischer Leibarzt zu Güstrow. S. 94. 212. 317. 465. 499. 507. 553. 575. II. 142.

Saussure, Théodore de, 1767—1845. Genf. S. 36. II. 56.

Scheele, Carl Wilhelm, 1742—1786. Stralsund, Gothenburg, Malmöe, Stockholm, Upsala, Köping am Mälarsee. Durch Wichtigkeit und Zahl seiner Entdeckungen der ausgezeichnetste aller Pharmaceuten, von keinem Chemiker seiner Zeit erreicht. S. 6. 34. 36. 66. 101. 102. 105. 111. 119. 155. 166. 180. 193. 232. 272. 306. 404. 413. 431. 460. 569. II. 15. 57. 62. 70. 86. 115. 144. 152. 160. 168. 174. 332. 353.

Schlippe, Carl Friedr. von, geb. 1799. Ursprünglich Pharmaceut, seit 1823 Fabrikdirector in Moskau. S. 563.

Schönbein, Christian Friedrich, 1799—1868. Professor in Basel. II. S. 302.

Schrötter, Anton, 1802—1875. Professor in Graz und Wien. S. 34. II. 8.

Schüzenbach, Carl Sebastian, 1793—1873(?). Endingen im Breisgau, Frankreich, Baden-Baden. Ursprünglich Kaufmann, dann praktischer Chemiker. II. S. 132.

Séguin, Armand, 1765(?)—1835. Armee-Lieferant in Paris. S. 19. 481. II. 358.

Seignette, Pierre, 1650(?)—1719. Apotheker zu La Rochelle am Busen von Biscaya. S. 320.

Sertürner, Friedrich Wilhelm Adam, 1783—1841. Apotheker zu Paderborn, dann Eimbeck und Hameln (Hannover). II. S. 83. 498. 502. 587.

Sérullas, Georg Simon, 1774—1832. Feldapotheker, Professor und Akademiker in Paris. S. 327. II. 106. 499.

Soubeiran, Eugen, 1797—1858. Apotheker und Professor in Paris. II. S. 102.

Stahl, Georg Ernst, 1660—1734. Professor med. in Halle. S. 105. 166. 305. II. 132.

STISSER, Joh. Andreas, 1657—1700. Hamburg, Braunschweig, dann Professor der Medicin, Anatomie und Chemie an der Universität Helmstedt unweit Braunschweig. S. 501.

STOCKAR von Neuforn, J. G. S. Schaffhausen. II. S. 148.

TACHENIUS, Otto. Pharmaceut, dann Mediciner, bis gegen 1670 in Deutschland und Venedig. S. 203. 213. 470. 490.

TENNANT, Smithson, 1761—1815. London, zuletzt Professor in Cambridge. S. 413.

THÉNARD, Louis Jacques, 1757—1857. Professor in Paris, Pair von Frankreich. S. 19. 188.

THEOPHILUS (Rogker), Ende des XI. und Anfang des XII. Jahrhunderts. Benedictiner des Klosters Helmenhausen unweit Paderborn. S. 481. 526.

THEOPHRASTOS, Eresios, 372—286 vor Chr. Insel Lesbos. S. 179. 419. 481. 492. 526.

TRALLIANUS, siehe Alexander.

TRAPP, Julius von, geb. 1814. Als Professor der Pharmacie, Director der Pharmaceutischen Gesellschaft, Akademiker etc. in Petersburg lebend. II. S. 532.

TROMMSDORFF, Joh. Bartholomäus, 1770—1837. Erfurt. Apotheker, 1795—1822 Director einer pharmaceutisch-chemischen Lehranstalt, auch Professor an der Universität Erfurt. II. S. 141. 430.

TURQUET DE MAYERNE, Theodor, 1573—1675. Arzt und Professor der Chemie in Paris, dann Leibarzt Jakobs I. von England. S. 465. 482. II. 352.

VALENTINUS, siehe Basilius.

VAUQUELIN, Louis Nicolas, 1763—1829. Professor und Director der École de Pharmacie zu Paris. S. 199. 263. 397. 632. II. 8. 86. 132. 247. 280. 353.

VINCENTIUS BELLOVACENSIS (Beauvais, Département de l'Oise). Dominicaner, † 1264 (?). S. 270.

VOGEL, Heinrich August, 1778—(1865 ?). Paris, Professor in München. S. 232. II. 174.

WERTHEIM, Theodor, 1820—1863 (?). Wien, dann Professor in Pest und Graz. II. S. 604.

Westrumb, Joh. Friedrich, 1750—1819. Apotheker in Hameln, Provinz Hannover. S. 454. II. 70.

Winckler, Ferdinand Ludwig, 1801—1868. Apotheker in Darmstadt. II. S. 141. 565. 591.

Wöhler, Friedrich, 1800—1882. Professor in Göttingen. S. 200. 490. II. 16. 353.

Wray, siehe Ray.

Wurtz, Charles Adolphe, 1817—1884. Professor und Akademiker in Paris. II. S. 115. 485.

II. Atomgewichte.

Neben den abgerundeten, im Buche gebrauchten Zahlen die genaueren, aus den neuesten Forschungen hervorgehenden Werte.

Aluminium	Al	27.0	
Antimon	Sb	120.0	119.6
Arsen	As	75.0	74.9
Baryum	Ba	137.0	136.8
Blei	Pb	206.4	
Bor	B	11.0	10.9
Brom	Br	80.0	79.76
Calcium	Ca	40.0	39.9
Chlor	Cl	35.5	35.37
Chrom	Cr	52.0	52.4
Eisen	Fe	56.0	55.9
Fluor	F	19.0	
Gold	Au	196.0	196.6
Jod	J	127.0	126.54
Kalium	K	39.0	
Kohlenstoff	C	12.0	11.97
Kupfer	Cu	63.0	63.2
Lithium	Li	7.0	
Magnesium	Mg	24.0	23.9
Mangan	Mn	55.0	54.8
Natrium	Na	23.0	22.99
Phosphor	P	31.0	30.96
Quecksilber	Hg	200.0	199.8
Sauerstoff	O	16.0	15.96
Schwefel	S	32.0	31.98
Silber	Ag	108.0	107.66
Silicium	Si	28.0	
Stickstoff	N	14.0	
Wasserstoff	H	1.0	
Wismut	Bi	210.0	207
Zink	Zn	65.0	65.1

Sachregister.

Aachen 180.
Abietēn II 386.
Abiëtsäure II 462. 464. 465.
Abraumsalze 237. 250. 381.
Acacia lophantha II 28.
Acaroïdharz II 328.
Acetaldehyd II 81. 84.
Acetamid II 61.
Acetessigäther II 620.
Aceton 233. II 130. 164.
Acetum II 125.
pyrolignosum II 130.
Acetylēn 35. II. 105.
Acetylpropionsäure II 267.
Acide muriatique 132.
oxygéné 327.
suroxygéné 327.
oxymuriatique 7.
Acidum aceticum II 120.
arsenosum 167.
benzoïcum II 346.
boricum 180.
carbonicum 188. II. 314.
chloro-nitrosum 154.
chromicum 194.
citricum II 161.
hydrochloricum 123.
lacticum II 169.
Acidum lithicum 232.
malicum II 149.
nitricum 145.
nitricum fumans 152.
phosphoricum glaciale 164.
pyrogallicum II 331.
sacchari II 144.
salicylicum II 338.
silicicum 199.
succinicum II 144.
sulfuricum 132.
sulfuricum dilutum 142.
sulfuricum fumans 142.
sulfuricum rectific. 141.
tannicum II 353.
tartari 317.
tartaricum II 152.
valerianicum II 135.
Aconin II 554.
Aconitin II 552.
Aconitsäure II 167. 168.
Acquarossa 167.
Acroleïn II 111. 230. 611.
Acrylaldehyd II 111.
Acrylsäure II 182.
Adeps suillus II 186.
Aerugo 492. 493.
Äthal II 242.

Äthan II 31.
Äther II 74.
Äther aceticus II 58.
anaestheticus II 74.
Ätherificirung II 76.
Äthersäure II 58.
Äthiops min. s. mercurial. 482.
Äthylalcohol II 45. 46.
Äthylamin II 23.
Äthylatropiniumhydroxyd II 541.
Äthylchininiumhydroxyd II 564.
Äthylchlorid II 68.
Äthylēn II 71.
Äthylēnchlorid II 71. 87.
Äthylēndicarbonsäure II 147.
Äthylēndichlorür II 71. 73.
Äthylēnmilchsäure II 170.
Äthylēnum chloratum II 72.
Äthyleugenol II 425.
Äthylidēn II 73.
Äthylidēnchlorid II 73. 87.
Äthylidēndicarbonsäure II 148.
Äthylidēnmilchsäure II 170.
Äthylmorphiniumhydroxyd II 495.
Äthylnitrat II 63.
Äthylnitrit II 63.
Äthylschwefelsäure II 75.
Ätzkali 67.
Ätzkalk 70.
Ätznatron 298.
Ajwain-ka-phul II 337.
Alabaster 414.
Alanin II 169.
Alantcampher II 387.
Alantsäure II 370.
Alaun 622.
concentrirter 620.
cubischer 628.
entwässerter 630.
römischer 628.
Alaunerde 622.
Alaunfels 622.
Alaunmehl 623.
Alaunschiefer 622.
Alaunstein 622.
Alaunwerke 631.
Alban II 472.
Album graecum 424.
Alcali vegetabile 320.
Alcaloïd II 485. 532.
Alcohol 552. II. 42.
absoluter II 50.
amylicus II 56.
Alcohole, normale II 34. 43. 44.
Alcoholometrie II 52.
Algarotpulver 548.
Alkali 305.
mineralisches 306.
Alkaloïd II 485. 532.
Alkarsin 175.
Alkyl II 42.
Alkylēn II 69.
Alkylhaloïd II 68.
Allophan 53.
Allyl II 24.
Allylalcohol II 26.
Allylamin II 24.
Allylsulfocyanat II 27.
Allylthioharnstoff II 25.
Almáden de Azogue 42.
Alosanthos II 244.
Aludel 42.
Alumen 622.
Rochae 631.
ustum 630.
Aluminit 622.
Aluminium hydricum 120.
sulfuricum 619.
Aluminiumacetat 617.
Aluminiumhydroxyd 120.
Aluminiumsilicat 225. 620.
Aluminiumsulfat 619.
Alun de Roche 631.
Alunit 622. 629.
Amalgamation 37. 40.
Amalinsäure II 609.

Amblygonit 224.
Ameisengeist II 119.
Ameisensäure II 115.
Ameisensäurepropenylester II 118.
Amid II 61.
Amidbasen II 482.
Amidocampher II 451.
Aminbasen II 482.
Ammoniacum II 328.
Ammoniak 58.
Ammoniak-Linimente II 225.
Ammonium, ameisensaures II 10.
carbonic. pyrooleos. 223.
chloratum 205.
chlorat. ferrat. 213.
Dimethylanilin - azobenzolsulfons. 163.
nitricum 216.
phosphoricum 217.
sulfuricum 215.
Ammoniumacetat 200.
Ammoniumacetat-Lösung 201.
Ammoniumalaun 629.
Ammoniumbasen II 482. 484.
Ammoniumbrechweinstein 542.
Ammoniumbromid 214.
Ammoniumcarbaminat 216.
Ammoniumcarbonat 219.
empyr. 223.
Ammoniumformiat II 10.
Ammoniumnitrat 216.
Ammoniumphosphat 217.
Ammoniumsuccinat 203.
Ammoniumsulfat 215.
Ammoniumsulfocarbonat II 5.
Ammoniumsulfocyanat 571. II. 6.
Amygdalin II 10.
Amylalcohol II 56.
Amylium nitrosum II 66.
Amylodextrin II 293.
Amylogen II 292.
Amylum II 288.
Ananasäther II 68.
Anethol II 419.
Angelicasäure II 56. 182. 211. 531.
Anhydrit 414.
Anhydrokieselsäure 200. 307.
Anhydrokohlensäure 222.
Anilin II 25. 99. 612.
Anilinsulfat II 15.
Anisalcohol II 421.
Anisaldehyd II 420.
Aniscampher II 420.
Anisöl II 419. 615.
Anisoïn II 420.
Anissäure II 421.
Anol II 421.
Anthemis nobilis II 56.
Anthracēn II 34. 373.
Anthracit 34.
Antichlor 259.
Antidotum arsenici 105.
Antimonchlorür 545.
Antimonglanz 550.
Antimonium crudum 551.
Antimonoxychlorid 546.
Antimonoxyd 538.
Antimonoxysulfid 550.
Antimonpentasulfid 558.
Antimonrauch 540.
Antimonsulfür, rothes 553.
Antimontrichlorid 545.
Antimontrichloridlösung 548.
Antimontrisulfid, künstliches 553.
natürliches 550.
Antimonyl 541.
Antimonzinnober 539. 555.
Antipyrin II 620.
Apatit 28. 420.
Apocodeïn II 510.
Apomorphin II 503.
salzsaures II 504.
Apomorphinhydrochlorid II 504.

Apomorphin. hydrochloric. II 504.
Aqua Amygdalar. amarar. II 8.
ardens II 56.
calcariae 72.
chlorata 4.
kreosoti II 326.
Naphae II 409.
phagedaenica 89.
phagedaenica nigra 90.
picis II 134.
Toffana 180.
vitae II 56.
Aquila alba 465.
Arabin II 281.
Arabinose II 285.
Arabinsäure II 284.
Arachin II 185.
Aragonit 425.
Ararobapulver II 372.
Arcanum duplicatum 365.
epilepticum 501.
Argentum 36.
foliatum 39.
nitricum 501.
nitricum fusum 505.
Argol II 154.
Aricin II 558.
Arrowroot-Stärke II 297.
Arsenate 167. 176.
Arsen-Gegengift 105.
Arsenglas 168.
Arsenicum album 179.
citrinum 179.
rubrum 179.
sublimatum 179.
Arsenigsäure-Anhydrid 167.
Arsenik, weisser 167.
Arsenikblüthe 167.
Arseniklösung 371.
Arsenikmehl 168.
Arsenikon 179.
Arsenit 167. 175.
Arsenkies 134. 167.
Arsenkupfer 174.
Arsenolith 167.
Arsenoxyd 167.
Arsensäure 176.
Arsensäuresalze 167. 176.
Arsensesquioxyd 167.
Arsentrioxyid 167.
Arsenwasserstoff 180. 180.
Asa foetida II 328.
Asche 380.
Asphalt II 32. 39.
Astrakanit 250. 435.
Atacama 264.
Athamantin II 135.
Atractylin II 135.
Atramentum candidum 457.
sutorium 499. 600.
Atropasäure II 540.
Atropin II 538.
Atropinsulfat II 542.
Atropinum sulfuricum II 542.
Auflösungen, übersättigte 252. 320.
Aurade II 409.
Auri-natrium chloratum 507.
Aurum 41.
foliatum 41.
potabile 510.
Auslaugeverfahren 298.
Aussalzen II 222.
Aussoggen 299.
Austerschalen 425.
Azoconydrin II 601.

Baden (Schweiz) 167.
Baden-Baden 225.
Bagnères de Luchon 180.
Balata II 471.
Baldrianöl II 414.
Baldriansäure II 135.
Baldriansäure, normale II 140.

Baldriansäureäthylester II 68.
Baldriansäureamylester II 136.
Balsam II 458.
Balsamkrautöl II 438.
Balsamum Menthae II 438.
Barèges 167. 180.
Barrilla 291. 306.
Baryum chloratum 429.
Baryumbrechweinstein 542.
Baryumchlorid 429.
Baryumhyperoxyd 198.
Baryumsaccharat II 255.
Basen, primäre II 482.
secundäre II 483.
tertiäre II 483.
Baumwolle II 299.
Baurach 305.
Beauxit 120. 620.
Belladonnin II 546.
Benzaldehyd II 429.
Benzin II 35. 311.
Benzoësäure II 346. 541. 549. 550. 554.
Benzol II 309.
Benzolsulfonsäure II 310.
Benzophenon II 350.
Benzoyl-Aconin II 555.
Benzoyl-Ecgonin II 550.
Bergamottöl II 405.
Bergaptën II 406.
Berlinerblau 351. 568.
Berlinergrün 567.
Bernstein 40. II 467.
Bernsteincampher II 469.
Bernsteincolophonium II 469.
Bernsteinöl II 469.
Bernsteinsäure II 144. 468.
Bernsteinsäureanhydrid II 147.
Bicarbonat 286.
Bigaradeöl II 408.
Biliner Wasser 285.
Bioxystrychnin II 521.
Birmensdorf 434.
Birnöl II 68.
Birresbronn 225.
Bismutum 45.
subnitricum 527.
Bismutyl 530.
Bittermandelöl II 14.
Bittermandelwasser II 8.
Bittern 7.
Bittersalz 434.
Bitterseen 237.
Bitterspat 439.
Blanquette 291.
Blasensteinsäure 232.
Blattgold 41.
Blattsilber 39.
Blaufarbenwerke 46.
Blausäure II 9.
Blei 47.
Bleiacetat 511.
basisches 515.
Bleibrechweinstein 541.
Bleichpräparate 407.
Bleiessig 515.
Bleiglätte 94.
Bleiglanz 36. 98.
Bleihyperoxyd 101.
Bleijodid 518.
Bleikammern 136.
Bleikammerkrystalle 133. 136.
Bleinitrat 522.
Bleioxyd 94.
Bleipflaster II 226.
Bleisäure 99.
Bleisulfocarbonat II 5.
Bleitannat 517.
Bleiweiss 523.
Bleizucker 511.
Blende 135. 452.
Blumeacampher II 387.
Blutlauge 565.
Blutlaugensalz 565.
rothes 567.
Blutstein 108.

Bochnia 241.
Bologneserspat 431.
Boracit 181. 183. 187.
Borax 276.
Borax, octaëdrischer 279.
rhomboëdrischer 280.
venetianischer 284.
Boraxglas 280.
Boraxweinstein 321.
Borneocampher II 456.
Borneol II 454. 456.
Boronatrocalcit 181. 265. 277.
Borsäure 180.
Borsäure-Glycerinester 184.
Boules de Nancy 575.
Brasilin II 328.
Brassica alba II 28.
juncea II 17.
nigra II 17.
Braunit 115.
Braunkohle 34.
Braunstein 113.
Brechweinstein 536.
Brechweinstein, saurer 536.
Brenzschleimsäure II 130.
Brenztraubensäure II 156.
Brenzweinsäure II 156.
Briscale 21.
Brohltal 189.
Brom 7.
Bromalhydrat II 93.
Bromallyl II 26.
Bromammonium 214.
Bromkalium 328.
Bromnatrium 247.
Bromoform II 102.
Bromwasserstoffsäure 329.
Brongniartin 250.
Brucin II 523.
Brucinnitrat II 525.
Brucit 76.
Brushit 421.
Büdösberg (Siebenbürgen) 132.
Butan II 31.
Buttersäureäthylester II 68.
Butylalcohol II 29. 45.
Butylamin II 29.
Butyrum antimonii 550.

Cacaotalg II 192.
Caesium 225.
Caffeïdin II 609.
Caffeïdincarbonsäure II 609.
Caffeïn II 604.
Cajuputën II 419.
Cajuputol II 417.
Cajuputöl II 415.
Calabarin II 594.
Calcaria usta 70.
Calcit 457.
Calcium, äpfelsaures II 145.
carbonicum 424.
chlorsaures 322.
hypochlorosum 405.
phosphoricum 420.
sulfuricum 414.
Calciumborat 183.
Calciumcarbonat 424.
Calciumhydroxyd 72.
Calciumlactat 579.
Calciumnitrat 265.
Calciumoxysulfid 296.
Calciumphosphat 164. 420.
Calciumsulfat 415.
Calciumtartrat II 154.
Calciumthiosulfat 262.
Caliche 264.
Calmusöl II 446.
Calomel 460.
Calx saccharata II 144.
Campher II 447.
künstlicher II 398.
Campherdibromid II 451.
Camphersäure II 452. 458.

Camphersäureanhydrid II 453.
Camphin II 452.
Camphocarbonsäure II 454.
Campholsäure II 454.
Camphora II 447.
Thymi II 337.
Camphoronsäure II 453.
Camphoroxim II 455.
Camphrēn II 453.
Canangaöl II 346.
Caprinsäure II 411.
Capronsäure II 208.
Caput mortuum 105.
Caramel II 253.
Carbamid 221.
Carbinol II 44.
Carbolsäure II 324.
Carboneum 34.
sulfuratum II 3.
Carboxyl 191. II 116.
Cardona 238. 241.
Carlsbad 249.
Carlsbader Sprudelsalz 225.
Sprudelwasser 249.
Carnallit 237.
Carnauba-Wachs II 232. 240.
Carthamus tinctorius 481.
Carvacrol II 431. 435. 452.
Carvacrotinsäure II 436.
Carvēn II 432.
Carvol II 431. 433.
Carvoxim II 434.
Caryophyllin II 456.
Caspi-Meer 237.
Cassiaöl II 430.
Causticität 72.
Cautchouc II 472.
Cauterets 180.
Cautschin II 472.
Celluloïd II 300.
Cellulose II 298.
Cera alba II 236.
citrina II 236.
Cera flava II 232.
fulva II 236.
Ceresin II 39. 240.
Cerosa 527.
Cerotinsäure II 233.
Cerotylalcohol II 232.
Cerussa 523.
citrina 98.
Cerylalcohol II 232.
Cetaceum II 241.
Cetēn II 243.
Cetyläther II 243.
Cetylalcohol II 232.
Cevadillin II 532.
Cevadin II 530.
Cevidin II 531.
Cevin II 531.
Chalcanthum 499.
Challenger 114.
Chamaeleon minerale 404.
Chamäleonlösung 55. 402.
Chebulasäure II 353.
Chilisalpeter 13. 264.
Chinanisol II 615.
Chinarinden: Bestimmung des Chinins II 565.
Chinicin II 574.
Chinidin II 557.
Chinin II 557.
Reactionen II 560.
salzsaures II 571.
Chininbisulfat II 575.
Chininhydrochlorid II 571.
Chininsäure II 560.
Chininsulfat, neutrales II 576.
saures II 573.
Chinintannat II 569.
Chininum bisulfuricum II 573.
ferro-citricum II 568.
hydrochloricum II 571.
sulfuricum II 576.
tannicum II 569.
valerianicum II 567.

Chininvalerianat II 567.
Chinioïdin II 587.
Chiniretin II 563.
Chinizin II 621.
Chinoïdin II 585.
Chinolin II 590. 615.
Chinolinsäure II 590.
Chinovin II 586.
Chitenin II 560.
Chlor 3.
Chloralalcoholat II 92.
Chloralhydrat II 87.
Chloräthyl II 69.
Chloräthylēn II 72.
Chlorbaryum 429.
Chloreisentinctur, ätherhaltige 593.
Chlorkalk 405.
Chlorkohlenoxyd II 101.
Chlornatron 242.
Chloroform II 94.
Chlorochlorsäure 326.
Chlorochromsäure 334.
Chlorperoxyd 325.
Chlorsäure 325.
Chlortetroxyd 325.
Chlorwasser 4.
Chlorzink 452.
Cholesterin II 175.
Cholesterinfette II 245.
Cholestrophan II 609.
Chromalaun 394.
Chromeisenstein 194. 391.
Chromit 391.
Chromsäure 194.
Chromsäure-Anhydrid 194.
Chromtrioxyd 194.
Chromylchlorid 334.
Chrysarobin II 372.
Chrysochinon II 36.
Chrysocolla 272.
Chrysophan II 373.
Chrysophansäure II 373.
Cimicinsäure II 182.
Cinchēn II 591.
Cinchomeronsäure II 560. 590.
Cinchonamin 150.
Cinchonidin II 557. 565.
Cinchonin II 587. 592.
Cinchoninsäure II 590.
Cinchoninsulfat II 592.
Cinchoninum sulfuricum II 592.
Cinchotenin II 590.
Cinēn II 385. 475.
Cinēntetrabromid II 390.
Cineol II 387.
Cinnabaris indica 100.
Citraconsäure II 167. 168.
Citrēn II 390.
Citronsäure II 161.
Citroptēn II 405.
Cocaïn II 547.
Cocaïnhydrochlorid II 551.
Cocaïnum hydrochloricum II 551.
Coccus Ilicis 558.
Vermilio 558.
Cochenille 163.
Cochlearia Armoracia II 27.
officinalis II 29.
Cocostalg II 193.
Codeïn II 505.
Coerulignon II 130.
Coffeïn II 605.
Coketurm, Gay-Lussac'scher 135.
Colcothar 105.
Collodium II 300.
Colloxyline II 299.
Colophonia II 467.
Colophonium II 468.
Conchinin II 557. 565.
Coniceïn II 601.
Coniferylalcohol II 426.
Coniin II 597.
Contrexéville 225.
Convolvulaceen-Harze II 305.
Convolvulin II 303.
Convolvulinol II 304.

Conydrin II 600.
Conylēn II 601.
Conyrin II 601.
Copperah II 193.
Copra II 193.
Coquimbit 602.
Corallen 425.
Corallium rubrum 425.
Costa seca 264.
Costra 265.
Crème de tartre soluble 322.
Cremor tartari 313.
Crocus antimonii 550.
martis 105.
metallorum 544.
Crotonol II 211.
Crotonöl II 210.
Crotonsäure II 182.
Crystalli Dianae 507.
Tartari 313.
Cuminalcohol II 435.
Cuminaldehyd II 435.
Cuminol II 435.
Cumol II 34. 309.
Cuperosa 499.
Cuperose 600.
Cuprammoniumsulfat 501.
Cuprisulfat 495.
Cuprojodid 13. 341. 345.
Cuprum aceticum 491.
aceticum basicum 493.
sulfuricum 495.
sulfuric. ammon. 499.
Curare II 512. 517.
Curcumapapier 185.
Cusconin II 558.
Cyan 564.
Cyanäthyl II 170.
Cyankalium 564. II 99.
Cyanquecksilber 458.
Cyanallyl II 26.
Cyannatrium 296.
Cyansilber II 11.
Cyanwasserstoff II 8.
Cymēn II 386. 400. 454.
Cymol II 386.
Cystolithen 425.

Dalleiochin II 565.
Datolith 181.
Daturin II 533.
Decken 266.
Dehydromorphin II 496.
Dextrin II 278.
Dextrose II 259.
Dialkyl II 46.
Diamant 34. 36.
Diaminbasen II 483.
Diammoniumcarbonat 219.
Diammoniumphosphat 218.
Diäthylsulfat II 76.
Diaspor 120.
Diastase II 278.
Dibromcampher II 452.
Dibromeugenol II 425.
Dichininsulfat II 575. 576.
Dichloräthan II 73.
Dichlormethan II 100.
Dichromsäure 198. 393.
Diconsäure II 168.
Digallussäure II 357.
Dihydroxylchinin II 560.
Diisoprēn II 475.
Dikaliumcarbonat 379.
gereinigtes 385.
Dikaliumchromat 392.
Dikaliumdipyrochromat 393.
Dikaliumtartrat 317.
Dikaliumtripyrochromat 394.
Dilactylsäure II 172.
Dimethyläthylbenzol II 452.
Dimethyloxychinizin II 621.
Dimethyl-Protocatechusäure II 555.
Dinaphtol II 363.
Dinaphtyl II 360.

Dinatriumcarbonat 290.
Dinatriumpyrosulfat 254.
Dinitrobrucin II 526.
Dinitrophenol II 320.
Dioxyretistēn II 135.
Dioxystearinsäure II 183.
Dipentēn II 397.
Diphenylamin 150.
Diphenyläther II 341.
Diphenylhydrazin II 620.
Diphosphorsäure 155.
Dipyridin II 614.
Disacryl II 111.
Dischwefelsäure 143.
Dissociation 209.
Ditartrylsäure II 156.
Diweinsäure II 156.
Döglingsäure II 182.
Dolium galea 132.
Dolomit 188. 439.
Doppelspat, isländischer 424.
Dornstein 239.
Dorsch II 188.
Drachenblut 100.
Drachenblutharze 481.
Draco mitigatus 465.
Duboisin II 533.
Dulcit II 43. 286.
Dynamit II 112. 115.

Eau de Javelle 246.
de Labarraque 246.
végéto-min. Goulard 517.
Ebonit II 476.
Ebullioscop II 53.
Ecgonin II 550.
Effloresciren 210.
Eger 189.
Eisen 50.
Eisenalaun 605.
Eisenammoniumalaun 604.
Eisenbrechweinstein 538.
Eisencarbonat 611.
Eisenchlorid 584.
Eisenchloridlösung 585.
Eisenchlorür 582.
Eisencitrat, ammoniakalisches 577.
chininhaltiges II 568.
Eisendoppelsalz 598.
Eisenglanz 103.
Eisenhydroxyd 103.
Eisenkies 134.
Eisenpulver 48.
Eisensaccharat 111.
Eisensalmiak 213.
Eisenspat 611.
Eisenvitriol 595.
Eisessig II 122. 132.
Eisöl 139.
Elaeis guineensis II 107.
Elaïdin II 180.
Elaïdinsäure II 183.
Elaïnsäure II 181.
Elaldehyd II 86.
Elayl II 71.
Elaylchlorid II 71.
Elektros 40.
Elfenbeinasche 424.
Ellagsäure II 357.
Emétique 541.
Emplastrum album coctum II 231.
diachylon II 229.
fuscum II 229.
plumbi II 226.
Entflammungspunct II 37.
Epsomsalz 434.
Erdnussöl II 201.
Erdöl II 40.
Erdpech II 32.
Ericinol II 378.
Erucasäure II 182.
Erythrit II 43.
Erythroxylin II 551.
Eserin II 593.

Eserin, salicylsaures II 594.
Eserinsalicylat II 594.
Essentia auri 510.
Essig II 125.
Essigmutter II 125.
Essigsäure II 120.
verdünnte II 124.
Essigsäureäthylester II 58.
Ester II 58. 76.
Estragon II 421.
Ethan II 31. 46.
Euchlorin 326.
Eugenol II 424.
Eugetinsäure II 425.
Extractum ferri pomatum II 151.
Extrait de Saturne 517.

Faecula II 298.
Faex vini II 160.
Fahlerz 36.
Federalaun 622.
Federharz II 477.
Fehling'sche Lösung II 265. 274.
Fenchelöl II 422.
Ferriacetat 570.
Ferrichlorid 584.
Ferrichloridlösung 585.
Ferricitrat 576.
Ferridcyankalium 567.
Ferrihydroxyd, wasserlösliches 107.
lösliches, zuckerhaltiges 111.
Ferrinatrium-Pyrophosphat 605.
Ferripyrophosphat mit Ammoniumcitrat 610.
Ferrisuccinat 205.
Ferrisulfatlösung 600.
Ferrisulfocyanat 570.
Ferroammoniumsulfat 598.
Ferrocarbonat 611.
Ferrochlorid 582.
Ferrochromit 391.
Ferrocyankalium 564.
Ferrocyanwasserstoffsäure 568.
Ferrojodid 594.
Ferrolactat 579.
Ferrooxalat 50.
Ferrosulfat 595.
Ferrum aceticum 570.
carbonicum 611.
carbonic. saccharat. 614.
chloratum 582.
citricum ammoniatum 577.
citricum oxydatum 576.
jodatum 594.
lacticum 579.
oxychloratum 107.
oxydatum dialysatum 107.
oxydat. hydric. fusc. 103.
oxydat. saccharat. 111.
pulveratum 48.
pyrophosphoricum cum ammonio citrico 610.
pyrophosphoricum natronatum 605.
reductum 50.
sesquichloratum 584.
sulfuricum oxydatum ammoniatum 604.
sulfuric. oxydulat. 595.
Ferulasäure II 426.
Fette II 174.
Fettsäuren II 116. 174. 212. 213.
flüchtige II 179.
Feuerstein 199. 307.
Fichtenharz II 462.
Firnis II 204.
Flashing point II 37.
Fleischmilchsäure II 170.
Flores Benzoës II 352.
zinci 80.
Flos maris II 244.

Flos succini II 148.
Fluavil II 472.
Flugstaub 167.
Fluoraluminiumnatrium 624.
Fluorcalcium 164.
Fluorchrom 195.
Fluorescein II 330.
Fluorwasserstoff 195.
Formaldehyd II 81. 86.
Formyltrichlorid II 94.
Formyltrijodid II 102.
Franklandit 186.
Fraueneis 414.
Friedrichshall 249. 254. 434.
Fröhde's Reaction II 494.
Fruchtäther II 68.
Fruchtzucker II 260. 266.
Fucus 12.
Fumacchi 180.
Fumaria officinalis 379.
Fumarole 180.
Fumarsäure II 150.
Furfurol II 130.
Fuselöl II 56.

Gadinsäure II 191.
Gaduin II 191.
Galactose II 248. 275.
Galbanum II 328.
Galena 98.
Galipot II 460. 462.
Galizenstein 457.
Gallactinsäure II 274.
Gallusgerbsäure II 353.
Gallussäure II 356.
Galmei 80. 454.
Gärung II 48.
Gärungsamylalcohol II 57.
Gas 193.
carbonum 193.
ölbildendes II 71.
Gas silvestre 193.
ventosum 193.
Gaswasser 206. 215.
Gaultherylen II 339.
Geraniumöl II 413.
Gerber-Sumach II 353.
Gerbsäure II 353.
Gerbstoff, eisenbläuender II 357.
eisengrünender II 357.
Gerstenzucker II 253. 258.
Gibbsit 120.
Giftmehl 168.
Glanzcobalt 167.
Glasfluss 98.
Glasur 97. 98.
Glauberit 250. 414.
Glaubersalz 249.
Globuli martiales 575.
Gloverturm 135.
Gluconsäure II 255.
Glycerin II 106.
Glycerinäther II 114.
Glycerinsäure II 111.
Glycerinschwefelsäure II 113.
Glycocoll II 348.
Glycol II 43.
Glycolsäure II 111.
Glycose II 259.
Glycoside II 260. 302.
Glyoxal II 153.
Goapulver II 372.
Goëmon 13.
Gold 41.
Goldglätte 94.
Goldschlägerhaut 39.
Goldschwefel 560.
Goldtropfen 594.
Göthit 104.
Gradiren 238.
Gradirfässer II 126.
Gradirwerke 241.
Grahe's Probe II 558.
Granulose II 295.

Graphit 34. 36.
Grauspiesglanz 550.
Grenzkohlenwasserstoffe II 33.
Grubengas II 30.
Grün, Braunschweiger 494.
Casselmann's 494.
Scheele's 176. 494.
Schweinfurter 494.
Grünspan 492.
blauer 493.
destillirter 492.
grüner 493.
Guaiacol II 325. 350.
Guaiaconsäure 197.
Guanin II 610.
Guano 219. II. 141.
Guaranin II 611.
Gummi, arabisches II 281.
Gummischleim II 286.
Gutta Percha II 470.
Gyps 414.
Gypsen des Mostes 314.

Haarsalz 622.
Hallit 622.
Halosanthos II 245.
Hammelstalg II 192.
Hanföl II 201.
Harn 269. 272.
Harnstoff 221. 222. II. 25.
Harnzucker II 260.
Hartgummi II 476.
Härte des Wassers 56.
Härtegrad 56.
Harze II 458.
der Convolvulaceen II 305.
Harzöl II 466.
Harzseifen II 220. 464.
Hausmannit 115.
Hayesin 187.
Hefepilz II 48.
Hekdekan II 31.
Helianthin 163.
Helianthus tuberosus II 49.
Heptan II 35.
Heptylaldehyd II 207.
Herapathit II 579.
Hesperidēn II 390.
Heveēn II 475.
Hexadecylalcohol II 242.
Hexadecylēn II 243.
Hexan II 35.
Hippursäure II 348.
Hirschhornasche 424.
Hirschhornsalz 220. 222. 223.
Höllenstein 505.
Holzessig II 130.
rectificirter II 131.
Holzteer II 133.
Homatropeïn II 545.
Homberg's Sedativsalz 188.
Honig II 267.
Hornquecksilber 460.
Huminsubstanz II 254.
Hundsgrotte 188.
Hunyadi-János 434.
Hyalith 199.
Hydrargyllit 120.
Hydrargyrichlorid 465.
Hydrargyrijodid 474.
Hydrargyrochlorid 460.
Hydrargyrojodid 471.
Hydrargyrum 42.
Hydrarg. bichlor. corros. 465.
Hydrargyrum bijodatum 474.
Hydrargyrum chloratum mite 460.
Hydrargyrum cyanatum 458.
jodatum flavum 471.
oxydatum 81.
nitric. oxydulat. 483.
praecipitat. alb. 486.

Hydrargyrum sulfurat. nigr. 481.
sulfurat. rubr. 477.
Hydrazin II 620.
Hydroborocalcit 187.
Hydrochinon II 313.
Hydrocinchonin II 591.
Hydrocotarnin II 512.
Hydromagnesit 439.
Hydrosantonsäure II 370.
Hydroxyl 191.
Hydroxylamin 150.
Hydroxytoluole II 325.
Hygrin II 548. 550.
Hyoscin II 544.
Hyoscyamin II 543.
Hypogaeasäure II 182. 242.

Jaborin II 595. 596.
Jalapenharz II 302.
Jalapin II 305.
Japaconitin II 556.
Japantalg II 195.
Jaspis 199.
Ibota II 197.
Idria 42.
Jervin II 527. 530.
Ilang-Ilang-Öl II 346. 387.
Imidbasen II 483.
Infusorienerde 9. 199. 307.
Inosit II 248.
Insectenwachs II 196.
Inulin II 49. 249. 290. 294.
Invertzucker II 256. 267.
Iod 12.
Iodal II 103.
Iodblei 518.
Iodcyan 17.
Iodeisen 594.
Iodkalium 339.
Iodkupfer 341.
Iodnatrium 248.
Iodoform II 102.
Iodstärke II 294.
Iodstearidēnsäure II 206.
Iodwasserstoff II 392.
Iodwasserstoffsäure 340. II 105.
Iodzinkstärke 179.
Ipomsäure II 304.
Isamylalcohol II 57.
Isatropasäure II 540.
Isoäpfelsäure II 149.
Isobaldriansäure II 140.
Isobernsteinsäure II 148.
Isobuttersäure II 304.
Isobutylalcohol II 45.
Isocholesterin II 245.
Isocyanphenyl II 99.
Isodinaphtol II 362.
Isodipyridin II 614.
Isodulcit II 43.
Isoeugenol II 425.
Isomerie II 160.
Isonaphtalinsulfonsäure II 361.
Isonaphtol II 361.
Isonitril II 99.
Isopentylsäure II 140.
Isophtalsäure II 314. 360. 466.
Isoprēn II 472. 475.
Isosantonin II 366.
Isosulfocyanwasserstoffsäure II 24
Isothiocyansäure II 24.
Isovaleriansäure II 140.
Itaconsäure II 167.
Jungfernöl II 184.

Kachal 552.
Kafeïn II 605.
Kainit 363. 435.
Kakodyloxyd 175.
Kakotelin II 526.
Kali 70.
Kali causticum fusum 66.

Kalilauge 67.
Kaliseife II 221.
Kaliumacetat 309.
Kalium aceticum 309.
äthylxanthogensaures II 7.
bicarbonicum 373.
bichromicum 391.
bitartaricum 312.
bromatum 328.
bromicum 337.
carbonicum crudum 379.
carbonicum depuratum 385.
carbonicum purum 389.
chloricum 322.
hypermanganicum 398.
jodatum 339.
jodicum 352.
jodsaures 352.
kohlensaures 389.
myronsaures II 18.
Natriumtartrat 318.
nitricum 366.
saures kohlensaures 373.
sulfuratum 354.
sulfuricum 363.
tartaricum 317.
Kaliumarsenit 371.
Kaliumbicarbonat 373.
Kaliumbichromat 391.
Kaliumbromat 337.
Kaliumbromid 328.
Kaliumcarbonat, reines 389.
Kaliumchlorat 322.
Kaliumeisentartrat 573.
Kaliumferricyanid 572.
Kaliumhydrosulfid 395.
Kaliumhydroxyd 66.
Kaliumjodat 352.
Kaliumoxalat II 141.
Kaliumoxyd 369.
Kaliumperchlorat 324.
Kaliumpermanganat 398.
Kaliumpyrosulfat 364.
Kaliumsulfat 363.
Kaliumsulfid 354.
Kaliumthiosulfat 395.
Kalk, gelöschter 72.
Kalksinter 427.
Kalktuff 427.
Kalkwasser 72.
Kältemischungen 368. 371.
Kaluscz 366.
Kamillenöl II 410.
Kammersäure 136.
Karlsbad 225. 249.
Karstenit 414.
Katastaton II 298.
Kautschin II 475.
Kautschuk II 472.
hornisirtes II 476.
Kehrplätze 368.
Kelp 13.
Kermes 553.
Kernseife II 221.
Kerosēn II 33. 36.
Kesselstein 428.
Keton II 44.
Kies 184.
Kieselerde 199.
Kieselgur 9. 199.
Kieselsand 307.
Kieselsäure 199.
Kieselsäure-Thymolester II 337.
Kieselsinter 199.
Kieserit 250. 434.
Kieseritstein 435.
Kinnabari 481.
Kirm 558.
Kirr II 33.
Kirschlorbeeröl II 17.
Kirschlorbeerwasser II 16.
Kleister II 291.
Knochen 164. 166.
Knochenasche 28. 420.
Knochenerde 420.
Kôchal 552.

Kochsalz 236.
Kohlehydrate II 247.
Kohlendioxyd 188.
Kohlenoxysulfid II 25.
Kohlensäure 188.
Kohlensäureanhydrid 188.
Kohlenstoff 23. 34.
Kohlenwasserstoffe 35.
ungesätt. II. 33.
Kohol 552.
Königswasser 154.
Krauseminzöl II 437.
Krebsaugen 425.
Krebssteine 425.
Kreide 425.
Kreosol II 325.
Kreosot II 325.
Kresotinsäure II 340.
Kropfschwamm 20.
Kryolith 63. 300. 620. 624.
Krystallwasser 52.
Kuhl 552.
Kumis II 276. 278.
Kümmelöl II 431.
römisches II 435.
Kupferacetat, basisches 493.
neutrales 491.
Kupferbromid 331.
Kupferchlorid 497.
Kupferglanz 495.
Kupferglas 495.
Kupferhammerschlag 94.
Kupferjodür 345.
Kupferkies 495.
Kupferoxyd 91.
Kupferoxydammoniak 93. 500. II. 298.
Kupfersalmiak 500.
Kupfersulfat 495.
Kupfersulfat, ammoniakal. 499.
Laacher See 189.
Lac mercurii 490.
virginale 517.
virginis II 353.
Lactid II 173.
Lactocaramel II 275.
Lactonsäure II 276.
Lactose II 272.
Laevulinsäure II 267.
Laevulosan II 253. 266.
Laevulose II 266.
Lagoni 182.
Laminaria digitata 12.
hyperborea 12.
Laming'sches Gemisch 206. 215.
Lana philosophica 80.
Lanolin II 42. 245.
Lapis 371.
calaminaris 454.
infernalis 507.
spongiarum 425.
Lärchenterpenthin II 461.
Lard II 187.
Lard-oil II 187.
Larderellit 186.
Laugensalz, flüchtiges 63. 212.
vegetabilisches 385.
Laurin II 199.
Laurocerasin II 16.
Laurostearin II 194. 199.
Lavendelöl II 445.
Leberthran II 188.
Legirungen, leichtflüssige 47.
Leimsüss II 348.
Leimzucker II 348.
Leinöl II 200.
gekochtes II 202.
Leinölfirnis II 202.
Leinölsäure II 175.
Lepidolith 225. 232.
Leuchtgas 206.
Leuchtstein, Bologneser 33. 431.

Leukolinbasen II 615.
Levico (Südtirol) 167.
Lichenin II 298.
Lichtträger 33.
Ligroïn II 36.
Limnit 103.
Limonēn II 390.
Limonenöl II 403.
Limonēntetrabromid II 390.
Liniment II 225.
Links-Borneol II 457.
Links-Carvol II 438.
Links-Cineol II 417.
Links-Weinsäure II 158.
Linoleïn II 202.
Linoleïnsäure II 202.
Linoxyn II 201.
Linoxysäure II 202.
Liquor aluminii acetici 617.
ammonii acetici 200. 201.
ammonii caustici 58.
ammonii succinici 203.
anodynus Hoffmanni II 83.
calcii hydrici 72.
chlori 4.
ferri sesquichlorati 585.
ferri sulfurici oxydati 600.
hollandicus II 71. 73.
kalii acetici 311.
kalii arsenosi 371.
natrii hypochlorosi 242.
natrii silicici 308.
plumbi subacetici 515.
stibii chlorati 548.
Lithargyrum 94.
alcoholisatum 95.
Lithiumcarbonat 224.
Lithium carbonicum 224.
Löffelkrautöl II 29.
Lorbeeröl II 199.
Lösung, Fehling'sche II 265. 274.
übersättigte 240. 320.
Löwigit 628.
Luft, atmosphärische 54.
fixe 193.
Luftsäure 193.

Macisöl II 447.
Madrepora L. 425.
Magisterium argenti 507.
bismuti 531.
Jalapae II 306.
Opii II 498.
Magnes 119.
Magnesia 75. 119.
alba s. carbonica 439.
animalis 424.
Magnesit 188. 189. 439.
Magnesium 191.
Magnesiumcarbonat 439.
Magnesium carbonicum 439.
citricum 431.
sulfuricum 434.
Magnesiumcitrat 431.
Magnesiumsulfat 434.
Magneteisenstein 119.
Malachit 92. 495.
Maleïnsäure II 150.
Maltose II 296.
Mandelöl II 180.
Mandelsäure II 545.
Manganhyperoxyd 113.
Manganhyperoxydhydrat 114.
Manganit 113.
Manganomanganit 115.
Manganosulfat 615.
Manganoxydul, schwefelsaures 615.
Mangansäure 405.
Manganum sulfuric. oxydul. 615.
Manna s. Nitr. seri lactis II 277.
Mannit II 43. 171. 276.
Mannitose II 248.
Marcasita 48.
Margarinsäure II 243.

Marienbad 249.
Marienglas 414.
Marmor 425.
Martit 103.
Mascagnin 215.
Massicot 94.
Meconin II 512.
Meer, totes 7. 225. 237.
Meerrettig II 27.
Meerschaum 52.
Meerwasser 3. 7. 12. 237. 434.
Mel II 267.
Melakonit 91.
Melasse II 250.
Melēn II 235.
Melezitose (Raffinose) II 248.
Melissin II 232.
Melissinsäure II 234.
Melissylalcohol II 46. 232. 235.
Melitose II 248.
Mennige 98.
Menthēn II 443.
Menthol II 442.
Menthon II 443.
Mercuriammoniumchlorid 486.
Mercurichlorid 465.
Mercurijodid 474.
Mercurius dulcis 465.
praecipitatus per se 89.
solubil. Hahnem. 484.
Mercurochlorid 460.
Mercurohydroxyd 91.
Mercurojodid 471.
Mercursalpeter 485.
Mesaconsäure II 167. 168.
Metaarsenigsäure 175.
Metaarsensäure 177.
Metaborsäure 186.
Metachloral II 88.
Metagummisäure II 285.
Metaldehyd II 86.
Metall, leichtflüssiges, s. Legirung.
Metamerie II 68. 75.
Metanethol II 420.
Metaoxybenzoësäure II 341.
Metaphenylendiamin 151.
Metaphosphorsäure 155. 164. 218.
Metaphtalsäure II 360.
Metasantoninsäure II 370.
Metaweinsäure II 156.
Methan 233. II 30. 31.
Methyl-Äthyl-Essigsäure II 140.
Methylalcohol II 42. 130.
Methylaldehyd II 86.
Methylconiin II 600.
Methylcrotonsäure II 56. 210.
Methylēnchlorid II 100.
Methylorange 172.
Methylwasserstoff II 30.
Middleport 8.
Milchsäure II 169.
Milchzucker II 272.
Miniatur 101.
Minium 98.
Mirbanöl II 15.
Mohnöl II 204.
Molybdaina 98.
Monaminbasen II 483.
Monoammoniumcarbonat 219.
Monobromcampher II 451.
Monochininsulfat II 573. 575.
Monoformin II 26.
Monokalium-Carbonat 373.
Monokalium-Oxalat II 143.
Monokalium-Sulfat 364. 365.
Monokalium-Tartrat 312.
Mononatrium-Carbonat 285.
Morphin II 485.
Morphin: Bestimmung im Opium II 487.
Morphin: Derivate II 496.
Reactionen II 490.
Morphinacetat II 499.
Morphinhydrochlorid II 502.
Morphinsulfat II 503.
Morphinum aceticum II 499.

Morphinum hydrochloricum II 502.
sulfuricum II 503.
Mucilago gummi arabici II 286.
Muria 132.
Muscatbutter II 197.
Mutterpflaster II 229.
Mycoderma aceti II 125.
Mycose II 248.
Myricin II 234.
Myricylalcohol II 232. 235.
Myristicēn II 447.
Myristicol II 447.

Napellin II 553.
Naphta II 32. 33.
nigra crassa II 40.
Naphtalin II 358.
Naphtalinsulfonsäure II 361.
Naphtochinon II 359.
Naphtol II 100. 361.
Narcotin II 510.
Natriumacetat 232.
Natrium aceticum 232.
Natrium-Acetylessigäther II 61.
Natrium, acetylessigsaures II 61.
Natriumalaun 629.
Natriumamalgam 65. II 100.
Natriumbenzoat 235.
Natrium benzoïcum 235.
bicarbonicum 285.
boricum 276.
bromatum 247.
Natriumbromid 247.
Natriumcarbonat, entwässertes 303.
gereinigtes 303.
saures 285.
Natrium carbonicum 290.
dilapsum 303.
purum 303.
Natriumchlorat 327.
Natrium chloratum 236.
Natriumgoldchlorid 507.
Natriumhydroxyd 63.
Natriumhypochlorit 242.
Natriumhyposulfit 254.
Natrium jodatum 248.
Natriumjodid 248.
Natriumnitrat 264.
Natriumnitrit 268.
nitricum 264.
nitroprussid 262. II. 5.
Natriumphosphat 269.
Natrium phosphoricum 269.
phosphorsaures 269.
Natriumpyrophosphat 272.
Natrium pyrophosphoricum 272.
pyrophosphoricum ferratum 605.
Natriumsalicylat 234.
Natrium salicylicum 234.
Natriumsalpeter 264.
Natrium santoninsaures II 369.
saures kohlensaures 285.
schwefeligsaures 262.
Natriumsilicat 307.
Natrium subsulfurosum 254.
Natriumsulfat 249.
entwässertes 253.
Natriumsulfit 255. 262.
Natriumsulfocyanat 296.
Natrium sulfuricum 249.
Natriumtetrathionat 260.
Natriumthiosulfat 254.
Natrium thiosulfuricum 254.
unterschwefligsaures 254.
Natro-Kalium tartaricum 318.
Natriumwasserglas 307.
Natron 70.
Natrona 624.
Natronium 70.
Natronlauge 64. 67.
Natronsee 305.

Natrum 306.
Neftegil II 33.
Nelkenöl II 423.
leichtes II 426.
Nepalin II 555.
Neroliöl II 408.
Neroli-Stearoptēn II 409.
New Almáden 42.
New Idria 42.
Ngaï-Campher II 457.
Nicotin II 603.
Nicotinsäure II 590. 602. 603.
Nihilum album 80.
Nitrilbasen II 483.
Nitroäthan II 63.
Nitrobenzol II 15.
Nitrocampher II 451.
Nitrocodeïn II 509.
Nitrogase 134. 135. 136.
Nitroglycerin II 112.
Nitrokörper 59.
Nitroxylchlorid 154.
Nitroprussidnatrium 262. II 5.
Nitrosoconiin II 601.
Nitrosoterpēn II 391.
Nitrosothymol II 336.
Nitrosulfonsäure 133.
Nitrosylchlorid 154. II 391.
Nitrosylschwefelsäure 133.
Nitroweinsäure II 157.
Nitrum 305. 370.
alcalisatum 385.
fixum 385.
flammans 217.
vitriolatum 365.
Nonylmethylketon II 387.
Nordsee (Salzgehalt) 237.
Normal-Oxalsäure 320.

Ochsentalg II 192.
Octadecylalcohol II 242.
Octylalcohol II 207. 208.
Odmyl II 203.
Öl der holländ. Chemiker II 73.
Öl, flüchtiges II 375.
Öle, trocknende II 201.
nicht trocknende II 201.
Ölpalme II 107.
Ölsäure II 174. 181. 182.
Ölsüss II 115.
Önanthol II 207.
Önanthylsäure II 207.
Olefine II 71.
Oleïn II 181.
Oleïnsäure II 174.
Oleum Amygdalarum II 180.
animale foetidum 224.
Anisi II 419.
antimonii rubri cum mercurio 550.
Anthos II 409.
Aurantiorum corticis II 407.
Bergamottae II 405.
Cacao II 192.
cadinum II 133.
Cajuput II 415.
Calami II 446.
Carvi II 431.
Caryophylli II 423.
Cerae II 235.
Chamomillae II 410.
Cinnamomi II 427.
Citri II 403.
Cocois II 193.
Crotonis II 210.
de Cherva II 209.
florum Aurantii II 408.
Foeniculi II 422.
jecoris Aselli II 188.
Juniperi II 402.
kikinum II 209.
lapidis calaminaris 454.
Lauri II 199.
Lavandulae II 445.

Limonis II 403.
Lini II 200.
Lini sulfuratum II 208.
Macidis II 447.
martis per deliquium 594.
Menthae crispae II 437.
Menthae piperitae II 438.
Myristicae s. nucistae II 197.
Olivarum II 184.
omphacinum II 438.
Palmarosa II 412.
Papaveris II 204.
Petrae aus Miano II 40.
Ricini II 205.
Rosae II 411.
Rosmarini v. Anthos II 409.
Rusci II 133.
Sabinae II 403.
Sinapis II 17.
tartari 62. 224.
tartari per deliquium 386.
Terebinthinae II 394.
Thymi II 431.
Tiglii II 210.
Valerianae II 414.
vitrioli 499.
vitrioli acidum 145.
vitrioli dulce II 82.
Olivenöl II 184.
Oolith 428.
Opal 199.
Opiumsalz II 512.
Opodeldok II 218.
Orcin II 330.
Oreoselon II 135.
Orizabin II 305.
Orthooxybenzoësäure II 341.
Orthophtalsäure II 359.
Orthosulfophenolsäure 449.
Os Sepiae 425.
Ostsee (Salzgehalt) 237.
Oxalsäure II 141.
Oxalsäure-Aldehyd II 153.
Oxybenzoësäure II 314.
Oxycinchonin II 591.
Oxyconiin II 601.
Oxydimorphin II 496.
Oxyhydrochinon II 314.
Oxylinoleïnsäure II 202.
Oxymorphin II 498.
Oxypropionsäure II 170.
Oxystrychnin II 519.
Oxyterephtalsäure II 336.
Ozokerit II 32. 40.
Ozon 30. 401.

Palladium 41.
Palmarosa-Öl II 412.
Palmitën II 243.
Palmitylāther II 243.
Palmitylalcohol II 231.
Palmöl II 194.
Pampa de Tamarugal 264.
Panacea auri 510.
antimonialis 563.
duplicata 365.
Panchymagogum mercurii 465.
Pandermit 187.
Paracamphersäure II 453.
Paraffin II 31.
Paraffinöl II 37.
Paraffinum liquidum II 37.
Paraldehyd II 84.
Paramilchsäure II 170.
Paraoxybenzaldehyd II 101. 318.
Paraoxybenzoësäure II 314. 340.
Parasulfophenolsäure 449.
Parathymotinsäure II 336.
Pattinson-Verfahren (Silber) 37.
Pe-lah-Wachs II 196.
Pelargonsäureäthylester II 68.
Penidiumzucker II 258.
Pentachloräthan II 74.
Pentan II 31. 34.

Pentathionsäure 27. 129.
Pentatriacontan II 31.
Perbromsäure 338.
Perchlorsäure 325.
Pergamentpapier 162.
Periclas 75.
Perlasche 380.
Permangansäure 401.
Petalit 225. 231.
Petroleum II 32.
Petroleumäther II 35. 178.
Petroleumbenzin II 35.
Petroleum nigrum II 40.
Pfannenstein 239.
Pfefferminzöl II 438.
Pflaster II 212. 226.
braunes II 229.
Phenol II 314.
Phenoldicarbonsäure II 344.
Phenoldisulfonsäure 449.
Phenolphtaleïn 172. 185. 208. II 127. 320.
Phenoltricarbonsäure II 344.
Phensäure II 324.
Phenylalcohol II 323.
Phenylamin II 25. 99.
Phenylcarbylamin II 99.
Phenylhydrat II 324.
Phenylhydrazin II 620.
Phenylisocyanid II 99.
Phenylmethylpyrazolon II 621.
Phenylsäure II 324.
Phloroglucin II 314.
Phoron II 453.
Phosgen II 101.
Phosphor 28.
Balduin'scher 33.
roter 32.
Phosphorigsäure-Anhydrid 30.
Phosphorit 28. 270. 420.
Phosphormolybdänsäure II 482.
Phosphoroxychlorid 155.
Phosphorpentachlorid 155.
Phosphorpentaoxyd 144. 155.
Phosphorsäure 155.
Phosphorsäure-Anhydrid 155.
Phosphorsäure, krystallisirte 165.
Phosphorsalz 272.
Phosphorwolframsäure II 482.
Photosantonin II 367.
Photosantonsäure II 367.
Phtalsäure II 314. 346.
Phtalsäure-Anhydrid II 127. 320.
Physostigmin II 593.
Physostigminsalicylat II 594.
Picolin II 612.
Picolinsäure II 602.
Picrinsäure II 320. 518.
Pi-la-Wachs II 196.
Pilocarpidin II 595. 596.
Pilocarpin II 595.
Pilocarpinhydrochlorid II 596.
Pilocarpin. hydrochloric. II. 596.
Pimarsäure II 460. 463. 466.
Pininsäure II 461. 463.
Pinit II 48.
Pinnoit 186.
Piperidin II 604.
Pix burgundica II 463.
graeca II 466.
liquida II 133.
navalis II 134.
nigra 134.
solida II 134.
Platin 41.
Platinblase 138.
Platinmor II 120.
Platinretorte 138.
Phâtrage 314. 418.
Plattnerit 101.
Plumbum aceticum 511.
jodatum 518.
nitricum 522.
peroxydatum 101.
tannicum 517.
Polianit 113.

Polyborsäure 278.
Polychromsäure 393.
Polyglycerin II 107.
Polyhalit 414. 435.
Polykieselsäure 200.
Polykohlensäure 192. 291.
Polymerisation II 380. 384.
Pomeranzenblütenöl II 408.
Pomeranzenschalenöl II 407.
Pomeroy 8.
Pompholyx 80.
Portugalöl II 408.
Potash 70.
Potasse 70. 306.
Potasse à l'alcool 70.
Potassinum 306.
Potassium 70.
Potio Riveri 193.
Pottasche 379.
gereinigte 385.
Poudre des Chartreux 557.
Präcipitat, schmelzbarer 487. 489
weisser 57. 486.
Primula-Campher II 339.
Primulastearoptēn II 387.
Propan II 31.
Propenyl II 106. 107.
Propenylalkohol II 106.
Propenylarsenit 171.
Propenylmonoformiat II 118.
Propenylmonosulfat II 113.
Propenyltriformiat II 118.
Propylbenzol II 34.
Propylmetakresol II 333.
Propylpiperidin II 602.
Propylpyridin II 602.
Protocatechusäure II 556.
Provenceröl II 185.
Prunus Lauro-Cerasus II 16.
Pseudaconin II 555.
Pseudaconitin II 555.
Pseudomorphin II 498.
Pseudotropin II 544.
Psilomelan 113.
Psimmythion 526.
Püllna 249. 434.
Pulver (Schiesspulver) 369.
Pulvis hypnoticus 483.
Pyridin II 590. 611.
Pyridincarbonsäure II 603. 612.
Pyrit 20. 134.
Pyrmont 189.
Pyroantimonsäure 547.
Pyroarsensäure 177.
Pyroborsäure 186.
Pyrocatechin II 130. 313. 350. 357.
Pyrocatechinmethyläther II 325.
Pyrochromsäure 393.
Pyrogallol II 331.
Pyrogallolcarbonsäure 151. II 332.
Pyrokohlensäure 192. 222. 291. 382.
Pyrolusit 113.
Pyrophosphorsäure 155.
Pyroschwefelsäure 143. 364.
Pyroterebinsäure II 182.
Pyroxyline II 299.
Pyroxylinum II 298.
Pyrrhosiderit 104.

Quarz 199. 307.
Quassiaholz 379.
Quecksilber 42.
Quecksilberchlorid 465.
Quecksilberchlorür 460.
Quecksilbercyanid 458.
Quecksilberhornerz 460.
Quecksilberjodid 474.
Quecksilberjodür 471.
Quecksilberoxyd 81.
gelbes 87.
Quecksilberoxydul 397.
Quecksilberoxydulnitrat 483.
Quercit II 43.
Quinidine II 565.

Quinta Essentia II 56.
Quittenäther II 68.

Racemate II 158.
Radical II 42.
Raffinose II 248.
Reagens, Fröhde's II 494.
Millon's 484.
Nessler's 57.
Rechtsweinsäure II 158.
Redington (Quecksilber) 42.
Reibzündhölzer 34.
Reichardtit 434.
Reihen, homologe II 31.
Reseda lutea II 72.
luteola II 72.
Resina Jalapae II 302.
Pini II 462.
Resorcin II 328.
Resorcylsäure II 330.
Retên II 134.
Retistên II 135.
Rhodanallyl II 27.
Rhodanammonium 571. II 6.
Rhodaneisen 570.
Rhodanwasserstoffsäure II 24.
Rhodium 41.
Ricinelaïdin II 205.
Ricinölsäure II 175.
Ricinolein II 205.
Ricinusöl II 205.
Rindstalg II 192.
Rio Vinagre 123. 132.
Rippoldsau 249.
Rochelle-Salz 321.
Römisch-Kümmelöl II 387.
Rohrzucker II 250.
Rohsoda 295. 297.
Rosenöl II 411.
Rosenparaffin II 412.
Rosenwasser II 413.
Rosin II 464.
Rosmarinöl II 409.
Rotbleierz 194. 397.
Roteisenstein 103.
Rotgültigerz 86.
Rotlauge 299.
Rotöl II 209.
Rubidium 225.
Rusa-Öl II 412.

Sabadillin II 532.
Sabatrin II 532.
Saccharate des Calciums etc. II 255.
Saccharin II 267.
Saccharinsäure II 267.
Saccharomyces II 48.
Saccharose II 250.
Saccharum II 250.
lactis II 272.
Saturni 515.
Sacchulminsäure II 254.
Safrol II 387.
Saidschitz 434.
Sal Absinthii 193. 385. 544.
ammoniacum 212.
anglicum 434.
aperitivum Fridericianum 254.
armeniacum 212.
armoniacum 212.
duplicatum 365.
essentiale Tartari II 160.
fusibile s. nativum 272.
indum II 258.
microcosmicum 272.
mirabile perlatum 272.
nitri 370.
petrae 370.
petrosum 370.
polychrestum 321.
prunellae 371.
secretum Glauberi 216.
tartari 385.
tartaricum 212.

Sal urinae fixum 272.
volatile 224.
Salicor 291.
Salicylalcohol II 339.
Salicylaldehyd II 318.
Salicylaldehydnatrium II 101.
Salicylsäure II 338. 426.
Saligenin II 339.
Salitre 264.
Salitreras 264.
Salmiak 205.
Salmiakgeist 61.
Salpeter 366.
würfelartiger 269.
Salpeterfelder 269. 277.
Salpeterlager 366.
Salpeterplantage 366.
Salpetersäure 145. 149.
rauchende 152.
Salpetrigsäureäthylester II 63.
Salpetrigsäure-Amylester II 66.
Salpetrigsäure-Anhydrid 133. 146. 149.
Salpetrigsäure-Isamylester II 67.
Salz 365.
basisches 365.
neutrales 365.
saures 365.
Schlippe'sches 558.
Sedlitzer 434.
Salzäther, leichter II 70.
schwerer II 71.
Salzgeist 132.
Salzsäure 123.
dephlogistisirte 7.
Sandarache 179.
Santonin II 364.
Santoninsäure II 369. 370.
Sapo kalinus II 221.
medicatus II 216.
niger II 222.
viridis II 222.
Sarkosin II 609.
Sassolin 181.
Sauerkleesalz II 143.
Säuerlinge 285.
Säure, antimonige 542.
chlorige 325.
dithionige 255.
hydroschwefelige 255.
orthoantimonige 538.
phosphorige 30. 159.
salpetrige 146.
schwefelige 133.
tartrylantimonige 542.
unterchlorige 242.
Scheidewasser 154.
Schiessbaumwolle II 298.
Schiesspulver 369.
Schiffspech II 134.
Schinznach 167. 225.
Schlauben II 468.
Schleimarten II 286.
Schleimsäure II 275.
Schleimzucker II 260.
Schlempe 380.
Schlick II 468.
Schnellessigfabrication II 132.
Schönit 435.
Schusterpech II 134.
Schwefel 20.
gefällter 26.
gereinigter 25.
sublimirter 24.
Schwefeläther II 83.
Schwefelalcohol II 8.
Schwefelantimon 550.
Schwefelbalsam, Schmalkalder II 204.
Schwefelblumen 22. 24.
Schwefelcyanallyl II 27.
Schwefelcyanaluminium II 7.
Schwefelcyanammonium II 6.
Schwefelcyankalium II 7.
Schwefeleisen 299.
Schwefeleisennatrium 299.

Schwefelkalium 354.
Schwefelkies 134.
Schwefelkohlenstoff II 3.
Schwefelleber 356. 362.
Schwefelmilch 26.
Schwefelnaphta II 83.
Schwefelnatrium 257. 298.
Schwefelquecksilber 477.
schwarzes 481.
Schwefelsäure 132.
englische 137.
Nordhäuser 143.
rauchende 142.
rectificirte 141.
verdünnte 142.
Schwefelsäure-Anhydrid 133. 139. 144.
Schwefelsäurepropenylester II 113.
Schwefelseife 362.
Schwefeltinctur 481.
Schwefeltrioxyd 133.
Schweineschmalz II 186.
Schwerbleierz 101.
Schwerspat 429.
Sebacinsäure II 181. 208. 304.
Sebum II 192.
Sedlitz 434.
Seife II 212.
gefüllte II 221.
geschliffene II 221.
medicinische II 216.
schwarze II 216.
venetianische II 216.
Seifensäuren II 213.
Seignette-Salz 321.
Sel volatil narcotique 188.
Selen 24. 131. 134. 140.
Selenigsäure-Anhydrid 140.
Selenites (Selenitis) 420.
Senföl II 17.
Senföl, künstliches II 26.
Sepia officinalis L. 425.
Serpentin 52. 181.
Sesamöl II 201. 209.
Setem 552.
Sevenbaumöl II 403.
Shanks, Auslaugeverfahren 298.
Silber 36.
untersalpetrigsaures 268.
Wert 40.
Silberarsenat 245.
Silberbrechweinstein 541.
Silberglätte 94.
Silberglanz 36.
Silbernitrat 501.
Silbernitrosit 268.
Silicat 52.
Silvestrēn II 398.
Silvin 363.
Silvinsäure II 465.
Sinalbin II 28.
Sinalbinsenföl II 28.
Sinamin II 25.
Sinapinsulfat II 28.
Sinigrin II 18.
Sinistrin II 249.
Smaltewerke 46.
Soda 301.
calcinirte 299.
krystallisirte 301.
Sodarückstände 298.
Sodasalz 299.
Sodium 70.
Soffioni 181.
Solen 238.
Solvay's Soda 307.
Sonnenblumenöl II 201.
Sorbit II 43.
Sorghum saccharatum II 49.
Soude 70. 306.
Spangrün 492.
Spateisenstein 188. 611.
Specificum purgans Paracelsi 365.
Sperma ceti II 245.
Spiraeaöl II 387.
Spiesglanzblumen 544.

Spiesglas 550.
Spiritus II 56.
aetheris chlorati II 70.
aetheris nitrosi II 64.
aethereus II 83.
Cochleariae II 29.
dilutus II 56.
dulcificatus II 66.
Formicarum II 119.
nitri dulcis II 64. 66.
ophthalm. Mindereri 203.
terebinthinae II 401.
vitrioli acidus 499.
volatilis cadmiae 80.
volatil. salis armon. 224.
Spodium 385. 424.
Spodumēn 225. 232.
Stahlkugeln 575.
Stalaktiten 427.
Stangenschwefel 22.
Stärke, lösliche II 292.
Stärkemehl II 288.
Stärkezucker II 262.
Stassfurt 7. 237. 242. 250. 363. 366. 381. 434.
Stassfurtit 183. 277.
Stearolsäure II 183.
Stearoptēn II 375. 381.
Steinkohle 34. 206.
Steinkohlenbenzin II 88.
Steinkohlenteeröl II 309.
Steinöl II 32.
Steinsalz 236. 238.
Sternanis II 421.
Stibium sulfurat. aurant. 558.
Stibium sulfuratum crudum 550.
laevigatum 551.
sulfuratum rubeum 553.
trichloratum 545.
Stickoxyd 134. 146.
Stickoxydul 217.
Stickstofftetroxyd 134. 146.
Stickstofftrioxyd 133.
Stimmi 552.
Strontiumsaccharat II 255.
Strychnin II 512.
Strychninmethyliumhydroxyd II 519.
Strychninnitrat II 521.
Strychninsäure II 516.
Strychninsulfat II 521.
Strychninum nitricum II 521.
sulfuricum II 521.
Sublimat 465.
Sucinum II 467.
Sulfatofen 131. 295.
Sulfocarbimid II 24.
Sulfocarbonsäure II 6.
Sulfocyan-Acrinyl II 28.
Sulfocyanwasserstoffsäure II 24.
Sulfokohlensäure II 6.
Sulphur Bank 42.
praecipitatum 26.
purgans universale 563.
Sumach II 353.
Sumpfgas 233. II 30.
Sungi Paït 123.
Syrupus ferri oxydati 113.
simplex II 258.

Tabaschir 199.
Tachhydrit 429.
Talg II 192.
Talkspat 439.
Tamarugal 264. 277.
Tang 13.
Tangle 13.
Tankar 276.
Tannin II 354.
Tarapacá 250. 265.
Tartarum II 160.
Tartarus 312. 316. II 160.
ammoniatus 316.
boraxatus 321.

Tartarus chalybeatus 575.
depuratus 318.
ferratus 573.
martiatus 575.
natronatus 318.
solubilis 318.
stibiatus 536.
tartarisatus 318.
Tartrelsäure II 156.
Tartronsäure II 112. 157. 263.
Tauriscit 596.
Tectona grandis 420.
Teerwasser II 134.
Tekholz 420.
Tellur 47.
Tellurwasserstoff 534.
Tenorit 91.
Terebēn II 399.
Terebinsäure II 399. 466.
Terebinthina communis II 459.
laricina II 461.
Terecamphēn II 455.
Terephthalsäure II 314. 399.
Terpēn II 384.
Terpenthin II 459.
Terpenthinöl II 394.
Terpenylsäure II 399.
Terpin II 385. 397.
Terpinēn II 397.
Terpineol II 397.
Terpinhydrat II 396.
Terpinolēn II 397.
Terra foliata Tartari 234. 312.
nigra vitrioli 94. 499.
ponderosa 431.
Tetraborsäure 186. 278.
Tetrachlormethan II 87.
Tetrathionsäure 259. 260.
Thalleiochin II 561.
Thallin II 615.
gerbsaures II 617.
schwefelsaures II 618.
weinsaures II 616.
Thallinsulfat II 618.
Thallintannat II 617.
Thallintartrat II 616.
Thallium 47. 134. 135.
Thenardit 249. 253.
Theïn II 611.
Theobromin II 610.
Thiocyansäure II 24.
Thiocymēn II 436. 454.
Thioharnstoff II 25.
Thiophēn II 310.
Thioschwefelsäure 24. 28. 255. 258. 561.
Thiosinamin II 25.
Thiothymol II 336.
Thon 52. 620.
Thonerde, essigsaure 617.
schwefelsaure 619.
Thonerdehydrat 120.
Thymianöl II 431.
africanisches II 333.
Thymochinon II 335. 436.
Thymochinonoxim II 336.
Thymohydrochinon II 335.
Thymol II 333.
Thymoldisulfosäure II 335.
Thymolphtaleïn II 336.
Thymolsulfonsäure II 335.
Thymotinsäure II 336.
Tierkohle 36.
Tieröl 224.
Tiglinsäure II 182. 210.
Tigliumöl II 210.
Tinctura ferri acetici aeth. 571.
ferri chlorat. aeth. 593.
jodi 18.
solis 510.
Tinkal 181. 276. 284.
Tinkar 276.
Titansäure II 494.
Tiza 277.
Todesthal von Diēng 188.
Tolfa 628.

Toluol II 309. 348.
Topas 194.
Topinambur II 49.
Traganthschleim II 286.
Traubenkernöl II 201.
Traubensäure II 158.
Traubenzucker 259.
Trehalose II 248.
Treibarbeit 37. 40.
Triäthylphosphin II 23.
Triammoniumphosphat 218.
Tribromphenol 451. II 317.
Tricarballylsäure II 167.
Trichloressigsäure II 87. 91.
Trichlormethan II 94.
Triformin II 118.
Trijodmethan II 102.
Trimellithsäure II 466.
Trimethylessigsäure II 140.
Trinkwasser 54.
Trioleïn II 181.
Triphan 225.
Triphyllin 224.
Tripyrochromsäure 394.
Trithionsaures Natrium 260.
Triticin II 249.
Trona 290.
Tropaeolin 172. 185. II 122. 128.
Tropasäure II 539.
Tropeïne II 545.
Tropidin II 540.
Tropin 539. 540.
Tungöl II 201.
Turgit 104.
Türkischrotöl II 209.
Turm, Gay-Lussac'scher 136.
Turmalin 181.
Tutia 80.

Überbromsäure 338.
Überchlorsäure 324.
Überchromsäure-Anhydrid 198.
Übermangansäure 401. 405.
Übersättigte Lösungen 252. 320.
Ulminsubstanz II 254.
Umbelliferon II 328.
Undecan II 31.
Undecylēnsäure II 207.
Undecylsäure II 178.
Ungesättigte Verbindungen II 182.
Unguentum hydrargyri 44.
Paraffini II 39.
potabile II 245.
Unschlitt II 192.
Unterchlorsäure-Anhydrid 325.
Unterphosphorsäure 31. 156. 167.
Untersalpetersäure 134. 146. 153.
Uranylbrechweinstein 541.
Urao 290.
Urochloralsäure II 90.
Urson II 387.
Usifur 481.

Valeraldehyd II 86. 136.
Valeriansäure II 135.
Vanillin II 350. 426.
Vaporimeter II 53.
Varec 13. 341.
Vaselin II 39. 41.
Veratridin II 531.
Veratrin II 527.
Veratroïn II 531.
Veratrumsäure II 531. 532. 555.
Verbindungen, ungesättigte II 182.
Vermiloun 481.
Verseifung II 106.
Vichy 180. 285.
Vinylchlorid II 72.
Vinylchlorür-Chlorwasserst. II 73.
Vitriolnaphta II 83.
Vitriolöl 138.
Vitriolum Lunae 507.
Mercurii 485.

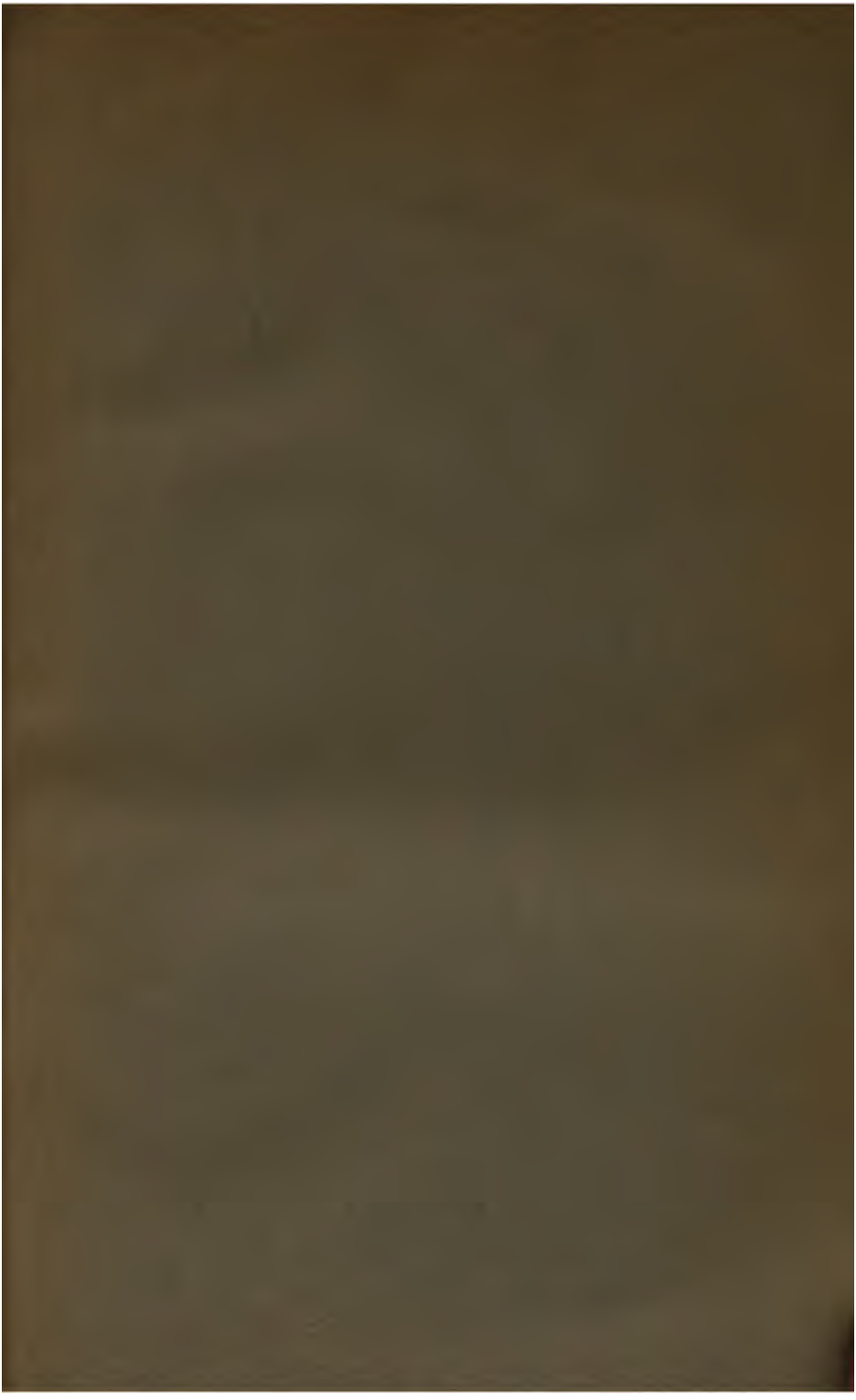
Wasserharz II 462.
Wasserstoffhyperoxyd 30. 198.
Websterit 622.
Weichbraunstein 113.
Weingeist II 42.
Weinhefe II 154.
Weinsäure II 152.
inactive II 153.
Weinsäure-Anhydrid II 156.
Weinschwefelsäure II 75.
Weinstein 312. II 153.
Weinsteinrahm 313.
Weinsteinsalzlauge II 15.
Wacholderbeeröl II 402.
Wachs II 231.
gelbes II 232.
japanisches II 195.
Prüfung II 236.
weisses II 236.
Walnussöl II 201.
Walrat II 241.
Walratöl II 242.
Wasser 52.
destillirtes 57.
der Oceane 237.
Wasserglas 307.
Weiss, spanisches 535.
Weizenstärke II 297.
Weldon's Regenerationsverfahren 407.
Wermut 397.
Wermutsalz 193.
Wetter, schlagende II 30.
Wieliczka 241.
Wiesbaden 180.
Wintergrünöl II 338.
Wismut 45.
Wismutcarbonat 529.
Wismutlösung, alkalische 532.
Wismutnitrat, basisches 527.
Wismutsäure 245.
Witherit 429.
Wolle der Schafe 381.

Xanthin II 610.
Xanthogensäure-Salze II 6.
Xyloïdin II 296. 301.
Xylol II 309.

Zahateröl II 333.
Zeolith 52.
Zimtaldehyd II 428.
Zimtöl II 427.
Zimtsäure II 351. 428.
Zimtwasser II 427.
Zincum aceticum 443.
chloratum 452.
lacticum 448.
sulfophenolicum 449.
sulfuricum 454.
valerianicum 445.
Zink, buttersaures 447.
Zinkacetat 443.
Zinkbutter 454.
Zinkchlorid 452.
Zinkgrau 77.
Zinklactat 448.
Zinkoxyd 77.
Zinkrauch 77.
Zinkstaub 77. 78.
Zinksulfat 454.
Zinksulfophenolat 449.
Zinkvalerianat 445.
Zinkvitriol 455.
Zinkweiss 77.
Zinn 47.
Zinnober 100. 477.
Zondjefor 481.
Zuckersäure II 144. 254. 275. 279. 285. 296.
Zuckersyrup II 258.

REESE LIBRARY
UNIVERSITY
CALIFORNIA.

Pierer'sche Hofbuchdruckerei. Stephan Geibel & Co. in Altenburg.



14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED
BIOLOGY LIBRARY
TEL. NO. 642-2532
This book is due on the last date stamped below, or on the date to which renewed.
Renewed books are subject to immediate recall.

AUG 19 1968

AUG 5 1968 13

LD 21A–12m-5,'68
(J401s10)476

General Library
University of California
Berkeley

41863
RS421
F5
1883
Flückiger, F.A.
Pharmaceutische Chemie. v.2
BIOLIB

BIOLIB
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY